



**Universidade de  
Aveiro  
2007**

Departamento de Física

**Wilson Jorge Santos  
Andrade Silvano  
Simões**

**Díodos Orgânicos Emissores de Luz (OLEDs) à base  
de Európio**



**Universidade de  
Aveiro  
2007**

Departamento de Física

**Wilson Jorge Santos  
Andrade Silvano  
Simões**

**Díodos Orgânicos Emissores de Luz (OLEDs) à base  
de Európio**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Física (2º Ciclo), realizada sob a orientação científica do Doutor Luiz Pereira, Professor Auxiliar do Departamento de Física da Universidade de Aveiro.

À São, ao Rodrigo e à Amélia.

## **o júri**

presidente

Prof. Doutor João de Lemos Pinto, Professor Catedrático da Universidade de Aveiro

Prof. Doutora Ana Maria Heleno Branquinho do Amaral, Professora Auxiliar do Instituto Superior Técnico da Universidade Técnica de Lisboa

Prof. Doutor Luiz Fernando Ribeiro Pereira, Professor Auxiliar da Universidade de Aveiro (Orientador)

## **agradecimentos**

Ao Professor Luiz Pereira, pela disponibilidade sempre demonstrada, pelo apoio constante, pelo gosto pela ciência que me transmitiu e pela amizade e dedicação que colocou neste trabalho, o meu obrigado.

Ao Gerson Santos, que mais do que colega de laboratório se tornou num amigo, pelo apoio que me deu desde a primeira hora, pelos “alertas”, pelas discussões frutíferas e pelos conhecimentos que me transmitiu.

À São. Por estares sempre presente.

Ao Rodrigo e à Amélia. Pelo vosso sorriso que preenche e alegra a minha vida.

**palavras-chave**

OLEDs, Electroluminescência, Európio

**resumo**

Neste trabalho foram fabricados e caracterizados díodos orgânicos emissores de luz (OLEDs) à base de Európio em estruturas multicamada. A caracterização eléctrica e óptica foi efectuada em função da espessura da camada emissiva de Európio e envolveu as curvas corrente – potencial aplicado, potência óptica, rendimento e electroluminescência. Os resultados mostraram a possibilidade de se construir um dispositivo eficiente com baixas correntes eléctricas e elevados rendimentos.

**keywords**

OLEDs, Electroluminescence, Europium

**abstract**

In this work Organic Light Emitting Diodes (OLEDs) based on Europium have been build and characterized. The electrical and optical characterization has been carried out using current – applied voltage curves and optical power, efficiency and electroluminescence. The final result shows that it is possible to use europium complex to build efficient devices with low electrical current and high efficiencies.

# Índice

<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b>	<b>III</b>
<b>ÍNDICE DE TABELAS</b>	<b>VII</b>
<b>ABREVIATURAS</b>	<b>IX</b>
<b>PUBLICAÇÕES</b>	<b>XI</b>
Publicações directamente relacionadas com a Tese	XI
Outros trabalhos em OLEDs baseados em Európio e correlacionados com a presente Tese	XI
<b>1. INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
<b>2. OBJECTIVOS</b>	<b>3</b>
<b>3. OLEDs, CONCEITOS FUNDAMENTAIS</b>	<b>5</b>
3.1. Construção	5
3.2. A camada activa	7
3.3. Electroluminescência em materiais orgânicos	9
3.4. Injecção e transporte de carga em materiais orgânicos	12
<b>4. ELECTROLUMINESCÊNCIA BASEADA NO IÃO EURÓPIO</b>	<b>17</b>
4.1. Propriedades gerais das Terras Raras	17
4.2. O ião $\text{Eu}^{3+}$	19
<b>5. O DISPOSITIVO</b>	<b>23</b>
5.1. Introdução	23
5.2. Compostos Utilizados.	24
5.2.1. $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}$ . Características	24
5.2.2. Transportadores de carga e esquema da electroluminescência	25
5.3. Evaporação dos compostos	27
<b>6. SISTEMA EXPERIMENTAL</b>	<b>29</b>
<b>7. ANÁLISE DE RESULTADOS</b>	<b>31</b>



<b>7.1. Medidas DC</b>	<b>32</b>
7.1.1. Curvas I-V e transporte de carga	32
7.1.2. Electroluminescência e coordenadas de cor	39
7.1.3. Potência Óptica	47
<b>7.2. O “problema” das interfaces: recombinação adicional de carga na camada de Alq3</b>	<b>52</b>
7.2.1. Curvas I-V	52
7.2.2. Electroluminescência e coordenadas de cor	54
7.2.3. Potência Óptica	59
<b>7.3. Dispositivo monocamada de Eu(DBM<sub>3</sub>)phen</b>	<b>65</b>
7.3.1. Medidas I-V	65
7.3.2. Medidas AC	69
<b>8. CONCLUSÕES</b>	<b>73</b>
<b>ANEXO: TRATAMENTO DE DADOS AC</b>	<b>75</b>
<b>BIBLIOGRAFIA</b>	<b>79</b>

## Índice de Figuras

Figura 3.1: Arquitectura de um OLED de três camadas entre o ânodo e o cátodo: camada injectora de lacunas, camada activa e camada injectora de electrões.....	6
Figura 3.2: Esquemas de energia dos modos de funcionamento de um OLED com uma única camada (a) e de um com três camadas (b) em que: HTL representa a camada transportadora de lacunas e ETL a camada injectora de electrões [15].....	7
Figura 3.3: Representação esquemática do processo de transferência de energia do ligando orgânico para o ião. ....	9
Figura 3.4: Passos elementares da electroluminescência. (a) dispositivo mono camada; (b) dispositivo tri camada. ( $\Phi_A$ : função trabalho do ânodo; $\Phi_c$ : função trabalho do cátodo; $\Phi_h$ : barreira para a injeção de lacunas; $\Phi_e$ : barreira para a injeção de electrões; $\Phi_{bi}$ : built-in potencial; $V$ : potencial aplicado; $V$ : potencial efectivo; $q$ : carga elementar). A vermelho: níveis de Fermi nos eléctrodos; a verde: estimativa da variação do nível de Fermi intrínseco. ....	10
Figura 4.1: Níveis de energia do $\text{Eu}^{3+}$ . ....	19
Figura 4.2: Espectro de fotoluminescência do complexo $\text{Eu}^{3+}$ . ....	20
Figura 4.3: Luminescência do complexo de Eu utilizado sob iluminação de uma simples (e fraca) lâmpada UV. ....	21
Figura 5.1: Esquema do dispositivo: (a) vista lateral; (b) vista de cima, cada quadrado representado a laranja representa um OLED.....	23
Figura 5.2 : Estrutura molecular do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}$ . (a) ligando neutro, Phenantrolina - (phen), (b) Európio e (c) ligando central – $(\text{DBM})_3$ [45].....	24
Figura 5.3: Estrutura molecular dos transportadores de carga (a) TPD; (b) Alq3 .....	25
Figura 5.4: Diagrama dos níveis de energia do dispositivo.....	26
Figura 5.5: Níveis de energia (eV) dos componentes do complexo da camada activa. ....	27
Figura 6.1: Sistema experimental para medidas DC .....	29
Figura 6.2: Esquema utilizado para as medidas de electroluminescência.....	30
Figura 6.3: O esquema de ligações para as medidas em corrente alterna. ....	30

Figura 7.1: Curvas I-V características dos dispositivos fabricados. ....	33
Figura 7.2: Curva I-V em representação semi-logarítmica. ....	34
Figura 7.3: Ciclo de subida e descida.....	35
Figura 7.4: Ciclo de subida e descida.....	36
Figura 7.5: Ciclo de subida e descida.....	36
Figura 7.6: Curvas I-V, representação logarítmica. ....	38
Figura 7.7: Corrente eléctrica para um valor de campo fixo em função da espessura. ....	39
Figura 7.8: Emissão típica do OLED baseado no ião $\text{Eu}^{3+}$ .....	40
Figura 7.9: Electroluminescência do dispositivo de 100 Å. Espectros em função do potencial. Gráfico inserido: intensidade correspondente ao pico em função do potencial. ....	40
Figura 7.10: Diagrama CIE para o dispositivo Eu_19. Coordenadas de cor assinaladas a negro.....	41
Figura 7.11: Electroluminescência do dispositivo de 500 Å. Espectros em função do potencial. Gráfico inserido: intensidade correspondente ao pico em função do potencial. ....	43
Figura 7.12: Diagrama CIE para o dispositivo Eu_21. Coordenadas de cor assinaladas a negro.....	43
Figura 7.13: Electroluminescência do dispositivo de 1000 Å. Espectros em função do potencial. Gráfico inserido: intensidade correspondente ao pico em função do potencial. ....	45
Figura 7.14: Diagrama CIE para o dispositivo Eu_18, com as coordenadas de cor assinaladas a negro. ....	45
Figura 7.15: Electroluminescência comparativa das três amostras.....	46
Figura 7.16: Diagrama CIE para os diferentes potenciais.....	47
Figura 7.17: Corrente e potência óptica em função do potencial aplicado. ....	48
Figura 7.18: Potência óptica em função da potência eléctrica. Determinação do rendimento. .....	49
Figura 7.19: Corrente e potência óptica em função do potencial aplicado. ....	49
Figura 7.20: Potência óptica em função da potência eléctrica. Determinação do rendimento. .....	50
Figura 7.21: Corrente e potência óptica em função do potencial aplicado. ....	50
Figura 7.22: Potência óptica em função da potência eléctrica. Determinação do rendimento. .....	51

Figura 7.23: Curvas I-V características dos dispositivos fabricados.....	53
Figura 7.24: Curvas I-V, representação semi-logarítmica.....	54
Figura 7.25: Electroluminescência do dispositivo de 500 Å. Espectros em função do potencial. Gráfico inserido: intensidade correspondente ao pico da emissão principal do $\text{Eu}^{3+}$ em função do potencial. ....	55
Figura 7.26: Diagrama CIE para o dispositivo Eu_15, com as coordenadas de cor assinaladas a negro. ....	56
Figura 7.27: Electroluminescência do dispositivo de 500 Å. Espectros em função do potencial. Gráfico inserido: intensidade correspondente ao pico da emissão principal do $\text{Eu}^{3+}$ em função do potencial. ....	57
Figura 7.28: Diagrama CIE para o dispositivo Eu_17, com as coordenadas de cor assinaladas a negro. ....	57
Figura 7.29: Emissão de um dispositivo de 1000 Å com uma forte componente verde (devida a recombinações no Alq3. ....	58
Figura 7.30: Electroluminescência comparativa dos dois dispositivos com a banda característica do Alq3. ....	58
Figura 7.31: Corrente e potência óptica em função do potencial aplicado.....	59
Figura 7.32: Potência óptica em função da potência eléctrica. Determinação do rendimento. ....	60
Figura 7.33: Corrente e potência óptica em função do potencial aplicado.....	60
Figura 7.34: Potência óptica em função da potência eléctrica. Determinação do rendimento. ....	61
Figura 7.35: Dispositivo onde só é visível a emissão do $\text{Eu}^{3+}$ (Eu_15, 20 V) .....	62
Figura 7.36: Dispositivo onde são visíveis a emissão do $\text{Eu}^{3+}$ bem como a banda do Alq3 (Eu_15, 22 V) .....	62
Figura 7.37: Ilustração das zonas em que ocorre recombinação radiativa e, em realce, dos possíveis níveis adicionais de energia. ....	64
Figura 7.38: Curva I-V típica de um dispositivo ITO/Eu(DBM) <sub>3</sub> phen/Al. Linha a cheio: melhor ajuste ao modelo SCLC; linha a tracejado: melhor ajuste ao modelo Poole-Frenkel. Na região 1, $I \approx V$ e na região 2, $I \approx V^2$ . ....	66
Figura 7.39: (a) curva I-V genérica e (b) diagrama exemplificativo do método passo-a-passo. ....	67

Figura 7.40: Densidade de estados junto ao nível de Fermi.....	68
Figura 7.41: (a) representação das componentes real e imaginária da impedância. (b) gráfico Cole-cole que representa a variação de $Z_{\text{img}}$ vs $Z_{\text{real}}$ .....	69
Figura 7.42: Circuito equivalente que modela o dispositivo ITO/Eu(DBM) <sub>3</sub> phen/Al. ....	70
Figura 7.43: Evolução da impedância real, $Z_{\text{real}}(0)$ , e imaginária, $Z_{\text{img}}(+)$ , com a frequência. As linhas representam o ajuste ao circuito equivalente da figura 7.42. ....	70
Figura 7.44: Gráfico Cole – Cole. Representação da parte imaginária da impedância em função da parte real: $\text{Im}(Z) = f(\text{Re}(Z))$ . A linha representa o ajuste ao circuito equivalente da figura 7.42.....	71
 Figura A.1: Esquemas do circuito equivalente que permite a obtenção dos valores da impedância complexa. ....	 75
Figura A.2: Circuito utilizado para desenvolver os calculo que se seguem.....	75

## Índice de tabelas

Tabela 4.1: Configuração electrónica dos lantanídeos. ....	17
Tabela 7.1: Quadro resumo das espessuras e taxas de crescimento dos diferentes compostos utilizados para a fabricação dos dispositivos. ....	31
Tabela 7.2: Declives obtidos através da representação log-log das curvas I-V dos diferentes dispositivos. ....	38
Tabela 7.3: Rendimentos. ....	51
Tabela 7.4: Quadro resumo das espessuras e taxas de crescimento dos diferentes compostos utilizados para a fabricação dos dispositivos. ....	52
Tabela 7.5: Rendimento. Dispositivos em que é visível a banda do Alq <sub>3</sub> . ....	61
Tabela 7.6: Quadro resumo dos rendimentos dos diferentes dispositivos. ....	61



## Abreviaturas

OLED: *Organic Light Emitting Diode*

SMOLED: *Small Molecule Organic Light Emitting Diode*

PLED: *Polymers Organic Light Emitting Diode*

TR: *Terra Rara*

ETL: *Electron Transport Layer*

HTL: *Hole Transport Layer*

EL: *Emissive Layer*

LUMO: *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*

HOMO: *Highest Occupied Molecular Orbital*

ISC: *Intersystem Crossing*

IET: *Intramolecular Energy Transfer*

IC: *Internal Conversion*

$V_{bi}$ : *Built-in Potential*

SCLC: *Space Charge Limited Current*

TCLC: *Trap Charge Limited Current*

$\eta_{ww}$ : *Wall Plug Efficiency*

DOS: *Density of States*





## Publicações

### **Publicações directamente relacionadas com a Tese**

*Light emission optimization of europium based complex in multilayer organic light emitting diodes*, G. Santos, F. Fonseca, A.M. Andrade, M. Peres, T. Monteiro, W. Simões, L. Pereira, *submitted to SPIE Proceedings – SPIE2007 Optics+Photonics*

*DC and AC electrical characterization of a tris- $\beta$ -diketonate Europium complex OLED and the relationship with electroluminescence behavior*, Santos, G., Simões, W., Fonseca, F.J., Andrade, M. A. and Pereira, L., *submitted to Journal of Materials Science – A* ser apresentado na 6<sup>th</sup> Brazilian MRS Meeting

### **Outros trabalhos em OLEDs baseados em Európio e correlacionados com a presente Tese**

*Novel Europium  $\beta$ -diketonate Complex in Organic Light Emitting Diode:  $\text{Eu}(\text{BTA})_3\text{bipy}$  [tris(1-(2-benzoyl)-3,3,3-trifluoroacetone))-bipyridine, Europium(III)]*, G.Santos, F.J.Fonseca, A.M. Andrade, S.S. Braga, A.C. Coelho, I.S. Gonçalves, W. Simões and L. Pereira, *Electrochemical Society Transactions – ECS Trans. 9, (1) 243 (2007)*

*Organic light emitting diodes with Europium(III) emissive layers based on  $\beta$ -diketonate complexes: the influence of the central ligand*, G.Santos, F.J.Fonseca, A.M.Andrade, V. Deichmann, L. Ackcelrud, S.S. Braga , A.C.Coelho, I.S.Gonçalves, M. Peres, W. Simões, T. Monteiro, L. Pereira, *submitted to J. Non Cryst. Solids – ICANS22 22nd International Conference on Amorphous and Nanocrystalline Semiconductors*

*Luminescence properties of the TRIMEB inclusion compound of a europium tris- $\beta$ -diketonate*, S.S. Braga, A.C. Coelho, I.S. Gonçalves, G. Santos, F.J. Fonseca, A.M. Andrade, M. Peres, W. Simões, T. Monteiro, L. Pereira, *submitted to J. Non Cryst. Solids – ICANS22 22nd International Conference on Amorphous and Nanocrystalline Semiconductors*



## 1. Introdução

Electroluminescência é, como o nome indica, um fenómeno de luminescência que ocorre em alguns materiais quando são percorridos por corrente eléctrica. A electroluminescência de materiais orgânicos (antraceno) foi pela primeira vez demonstrada na década de 1960 [1] e, embora com tensões de operação elevadas (400V), rapidamente deu origem a uma área de investigação que é actualmente uma das mais abrangentes e dinâmicas do mundo.

O primeiro dispositivo orgânico emissor de luz (OLED – *Organic Light Emitting Diode*) com uma baixa tensão de operação foi desenvolvido pela Kodak por Tang e VanSlyke [2] em 1987. Desde então tem havido uma intensa pesquisa sobre estes tipos de materiais de forma a melhorar a sua performance [3 - 6].

Os OLEDs, além de serem extremamente finos e de possibilitarem a obtenção de todas as cores do espectro electromagnético [7], apresentam potencialidades reais de aplicação, havendo a realçar o seu uso em *displays* e na iluminação ambiente [8] a electrónica de grande área [9], baixos custos de fabrico e menor consumo de potência [10], forte emissão de luz [11] (eficiência luminosa) e sem necessidade do *backlight*, maior ângulo de visão [12] (não há polarização da luz) e a possibilidade de dispositivos flexíveis [10] (“electrónica de plástico”).

Há, contudo, alguns problemas relativos à pureza de cor<sup>1</sup> que se revelam quando se faz o espectro de electroluminescência: a elevada largura de banda de emissão [13, 14] associada a alguns compostos orgânicos impossibilita o seu uso em aplicações que exijam uma boa resolução cromática. No entanto, o uso de iões trivalentes de Terras Raras (TR) [15], em especial o Európio, o Térbio, o Samário e o Itérbio com fortes emissões em bandas de emissão estreitas, agregados a um composto orgânico (ligando), não necessariamente emissor, permite resolver o problema. Os TR exibem propriedades ópticas únicas como a luminescência causada pelas transições radiativas dos sub-níveis  $f-f$  [15]. O processo de emissão luminosa, nos dispositivos com complexos de TR, é o chamado Efeito Antena, que será explicado adiante, e que se baseia na transferência de energia do ligando

---

<sup>1</sup> Pureza de cor: correlacionado com a largura do pico a meia altura.

orgânico [15] para o TR, o que permite que haja recombinação de pares electrão – lacuna nos níveis tripleto dos TRs que actuam como centros emissores. Assim, obtêm-se espectros de electroluminescência com pequena largura de banda e com elevada pureza de cor.

Outros factores que se apresentam como uma desvantagem na utilização dos OLEDs em algumas aplicações são os processos de degradação a que os compostos orgânicos estão sujeitos e que lhes limitam o tempo de vida. Alguns destes processos prendem-se com o contacto com o oxigénio (degradação química) e com a reestruturação molecular provocada pela passagem de corrente eléctrica (degradação por efeito de campo eléctrico).

Assim, embora sejam muitas as vantagens que se prendem com a utilização dos OLEDs é necessário um estudo continuado das propriedades químicas, físicas, eléctricas e ópticas quer dos dispositivos quer dos compostos orgânicos, um aperfeiçoamento da arquitectura dos dispositivos e da síntese de ligandos orgânicos bem como das técnicas de deposição. Os tópicos de investigação que a comunidade científica aponta como os mais importantes são: (a) injeção de carga; (b) transporte de carga; (c) dinâmica e transporte de excitações; (d) heteroestruturas orgânicas; (e) processos ópticos; (f) transferência de energia e carga; (g) estrutura dos filmes finos orgânicos e (h) simulação teórica e modelação física dos dispositivos.

## 2. Objectivos

Na sequência do que foi referido, pretendeu-se, neste trabalho, fabricar e caracterizar OLEDs baseados num complexo de Európio que, embora disponível comercialmente não tem sido muito empregue como camada emissiva, devido no essencial à dificuldade em confinar a carga eléctrica de forma a obter-se dispositivos eficientes. Assim, este trabalho é de certa forma, um dos primeiros nesta área em particular no conjunto de caracterizações electro – ópticas que permitem obter informações sobre os mecanismos de injeção e transporte de carga e a sua correlação com as propriedades electroluminescentes observadas.

Deste modo, o trabalho está essencialmente dividido em três tópicos, nomeadamente:

1. Fabricação dos OLEDs por evaporação térmica controlada em estruturas multicamada, usando como camada (*layer*) emissiva o complexo de Európio até agora não reportadas na literatura;
2. Caracterizar eléctrica e opticamente os dispositivos, nomeadamente as características I-V (corrente – potencial aplicado), resposta electro – óptica, potência óptica e eficiência (rendimento) bem como a resposta espectral da electroluminescência (e coordenadas de cor) e respectiva comparação com a luminescência do material emissivo de base em função de diferentes espessuras das *layers* emissivas; e
3. Obter informação física do comportamento eléctrico do semiconductor orgânico usado como *layer* emissiva de forma a eventualmente, otimizar futuros dispositivos.

Numa primeira parte do trabalho, serão apresentados alguns conceitos fundamentais relacionados com os processos físicos intrínsecos aos OLEDs; de seguida, são apresentados os resultados experimentais de vários dispositivos usando espessuras diferentes para a camada emissiva. A explicação dos resultados é feita tendo por base os diagramas de energia dos vários materiais empregues. Finalmente, é feita uma tentativa de caracterizar fisicamente o comportamento eléctrico do semiconductor à base de Európio. Com estes resultados serão propostos futuros desenvolvimentos neste tipo específico de OLEDs.



### 3. OLEDs, Conceitos fundamentais

Os OLEDs podem ser divididos em dois grandes grupos, os SMOLEDs (*Small Organic Light Emitting Diode*) e os PLEDs (*Polymers Organic Light Emitting Diode*) conforme os dispositivos sejam construídos a partir de moléculas orgânicas pequenas ou a partir de polímeros, respectivamente.

Os dispositivos objecto de estudo neste trabalho são baseados em pequenas moléculas orgânicas e serão sempre referidos como OLEDs.

#### 3.1. Construção

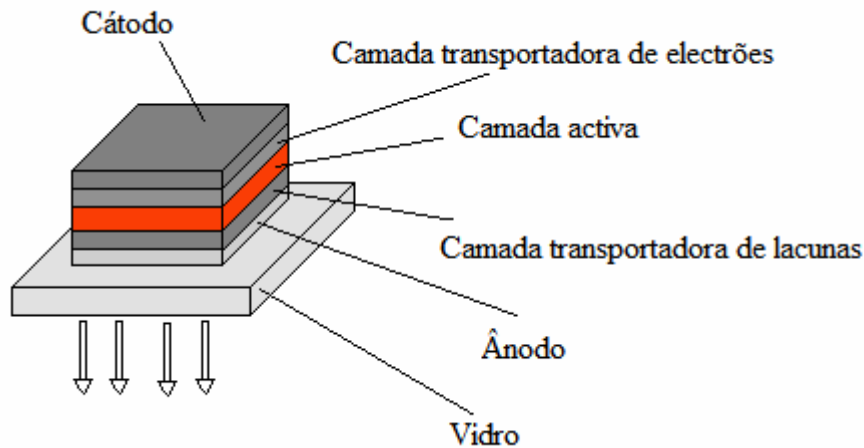
Os OLEDs são construídos pela deposição de sucessivas camadas de filmes finos sobre um substrato isolador (vidro ou um substrato flexível) com um eléctrodo transparente, de forma a que os materiais orgânicos depositados fiquem entre dois eléctrodos de injeção, ânodo e cátodo. Existem várias técnicas de deposição: evaporação térmica, *spin coating*, *ink-jet printing*, entre outras [16 - 18]. Na construção de um OLED pode ser utilizada uma única técnica ou um conjunto de técnicas separadamente, de acordo com os materiais que se quiserem depositar [19].

Podem ser construídos dispositivos de uma única camada. No entanto, neste tipo de estruturas existe uma elevada barreira para a injeção de um dos portadores de carga, logo uma baixa corrente do mesmo no material electroluminescente o que implica uma elevada tensão de trabalho (potencial de arranque ou *driving voltage*). Para além disso, a maior parte dos materiais utilizados como camada activa têm diferentes mobilidades para o transporte de electrões e de lacunas. Assim, neste tipo de dispositivos, a recombinação entre electrões e lacunas é feita preferencialmente junto a um dos eléctrodos o que se traduz numa baixa eficiência quântica (razão entre o número de fotões emitidos e o número de portadores que circula entre o cátodo e o ânodo [15]).

O sistema mais típico de um OLED é o baseado numa arquitectura de três camadas e que foi usado neste trabalho (figura 3.1). Está evidentemente representado de forma



desproporcionada pois a espessura das camadas depositadas, incluindo o ânodo e o cátodo, é das centenas de Angstroms (Å).



**Figura 3.1:** Arquitectura de um OLED de três camadas entre o ânodo e o cátodo: camada injetora de lacunas, camada activa e camada injetora de electrões.

O número de arquitecturas possíveis para a construção de OLEDs é ilimitado pois para cada dispositivo pode variar-se a espessura das camadas depositadas, o número de camadas e o tipo de material. A introdução de camadas adicionais para injeção e transporte de electrões (ETL – *electron transport layer*) e de lacunas (HTL – *hole transport layer*) na estrutura do dispositivo dá origem ao aparecimento de estados intermédios no diagrama de energias do OLED, entre os eléctrodos e a camada emissiva (EL – *emissive layer*). Este sistema facilita a injeção de portadores na camada emissiva e simultaneamente cria barreiras de potencial para os electrões e lacunas nas interfaces da HTL e ETL respectivamente, o que ajuda ao confinamento dos portadores na camada emissiva do dispositivo, ou seja melhora o balanço entre as densidades dos dois tipos de portadores (figura 3.2).

Também é possível construir um OLED com mais de três camadas, conjugando diferentes injectores de electrões e de lacunas e também bloqueadores de lacunas [20] com a finalidade de otimizar a recombinação na camada activa. Estes sistemas são contudo de grande dificuldade de fabrico e por vezes, não apresentam uma razão vantajosa entre a complexidade e o benefício.

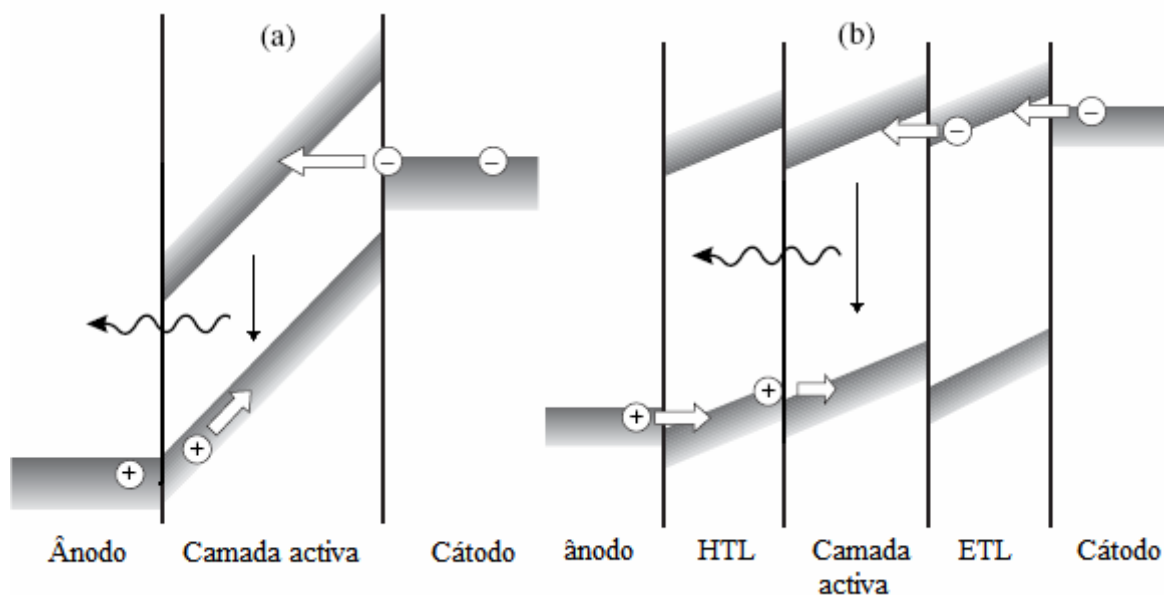


Figura 3.2: Esquemas de energia dos modos de funcionamento de um OLED com uma única camada (a) e de um com três camadas (b) em que: HTL representa a camada transportadora de lacunas e ETL a camada injectora de electrões [15].

### 3.2. A camada activa

Como já foi referido, os complexos orgânicos electroluminescentes, dependendo do material escolhido para a camada activa, são capazes de emitir praticamente todas as cores do espectro electromagnético da luz, mas com uma elevada largura de banda. A utilização de complexos orgânicos com TR permite em parte resolver este problema.

Usualmente, na maior parte das moléculas orgânicas no estado fundamental todos os electrões estão emparelhados. Nos estados excitados isto já não se verifica pois dois electrões já não ocupam a mesma órbita e assim, os seus *spins* podem ser paralelos ou anti – paralelos. Se o estado excitado comporta dois electrões não emparelhados com *spins* paralelos, é um estado tripleto. Se esses *spins* forem anti – paralelos, o estado excitado chama-se singlete. No caso particular dos semicondutores orgânicos, o processo de transporte e recombinação de carga envolve electrões na orbital molecular desocupada de mais baixa energia (LUMO – orbital  $\pi^*$ ), e lacunas na orbital molecular ocupada de mais elevada energia (HOMO – orbital  $\pi$ ) [21]. Estes níveis correspondem respectivamente às tradicionais bandas de condução e valência dos semicondutores inorgânicos. Atendendo ao

facto de, estatisticamente, haver uma relação de 3:1 entre estados tripletos e singletos nos níveis de energia excitados e sabendo que as probabilidades de transição de um estado tripleto para um singleto são teoricamente nulas (a transição é proibida por *spin*), a eficiência interna para a recombinação de portadores nas moléculas orgânicas é de apenas 25% [21 - 23]. Este limite pode ser superado usando-se materiais fosforescentes que podem gerar a emissão dos excitões dos estados singleto e tripleto [24]. Desta forma, a eficiência interna atinge os 100% [25]. Contudo, esta situação ainda não resolve o problema da “pureza de cor”. Uma forma de ultrapassar este problema é o uso de iões TR, onde a eficiência interna é efectivamente de 100% e, simultaneamente as emissões são linhas extremamente finas a comprimentos de onda bem definidos. Contudo, é necessário incorporar o ião TR numa matriz orgânica que sirva simultaneamente de condutor de carga eléctrica e a possa transferir para os níveis excitados do ião de onde ocorrerá a emissão radiativa com a consequente emissão de luz. Paralelamente, é esta a única forma de obter um material onde o TR se encontre na forma iónica (o estado de ionização depende naturalmente do ião TR). Esta matriz orgânica é normalmente designada de ligando ou esfera de coordenação.

A intensidade da luminescência dos iões TR nos complexos é determinada pelo processo de transferência de energia dos estados tripletos do ligando para os níveis de ressonância do ião, pelos decaimentos não radiativos dos estados excitados singletos e tripletos do ligando e também pelas transições radiativas do ião [15]. Assim, na escolha do ligando e do ião deve ter-se em atenção duas condições [26, 27]:

- 1) A energia do nível de ressonância do ião deve ser menor que a energia do nível tripleto do ligando.
- 2) A probabilidade das transições não radiativas a partir dos níveis do ligando deve ser pequena quando comparada com a probabilidade das transições radiativas para os níveis do ião.

O efeito envolvido na transferência de energia do estado excitado do ligando para o ião chama-se Efeito Antena e encontra-se esquematizado na figura 3.3.

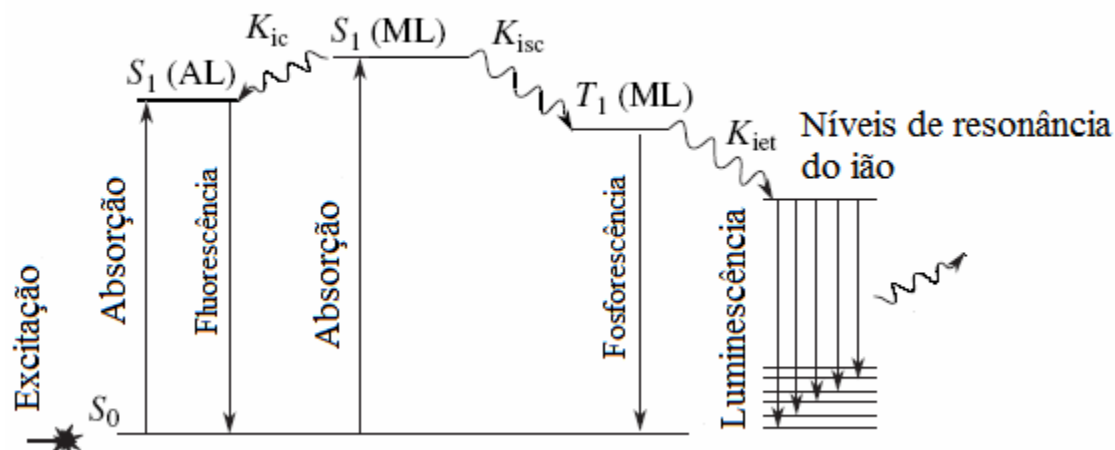


Figura 3.3: Representação esquemática do processo de transferência de energia do ligando orgânico para o íon.

Uma carga no ligante absorve energia e transita para o estado singleto  $S_1(ML)$  depois decai não radiativamente (transição inter – sistema,  $K_{isc}$ ) para o seu estado tripleto  $T_1(ML)$ . A partir deste estado é possível a recombinação radiativa (fosforescência) para o estado fundamental do ligante ou a transferência de energia para o estado excitado do íon (transferência de energia intra – molecular,  $K_{iet}$ ) que então, decai radiativamente para o estado fundamental [28]. Um “bom” ligando deverá ter uma probabilidade de transferência para o estado excitado do íon muito maior do que a probabilidade da fluorescência a partir de  $T_1(ML)$ . Também pode acontecer que o estado singleto do ligando decaia não radiativamente por um processo de conversão interna ( $K_{ic}$ ), para um estado singleto  $S_1(AL)$  da mesma molécula, levando assim a uma perda de energia.

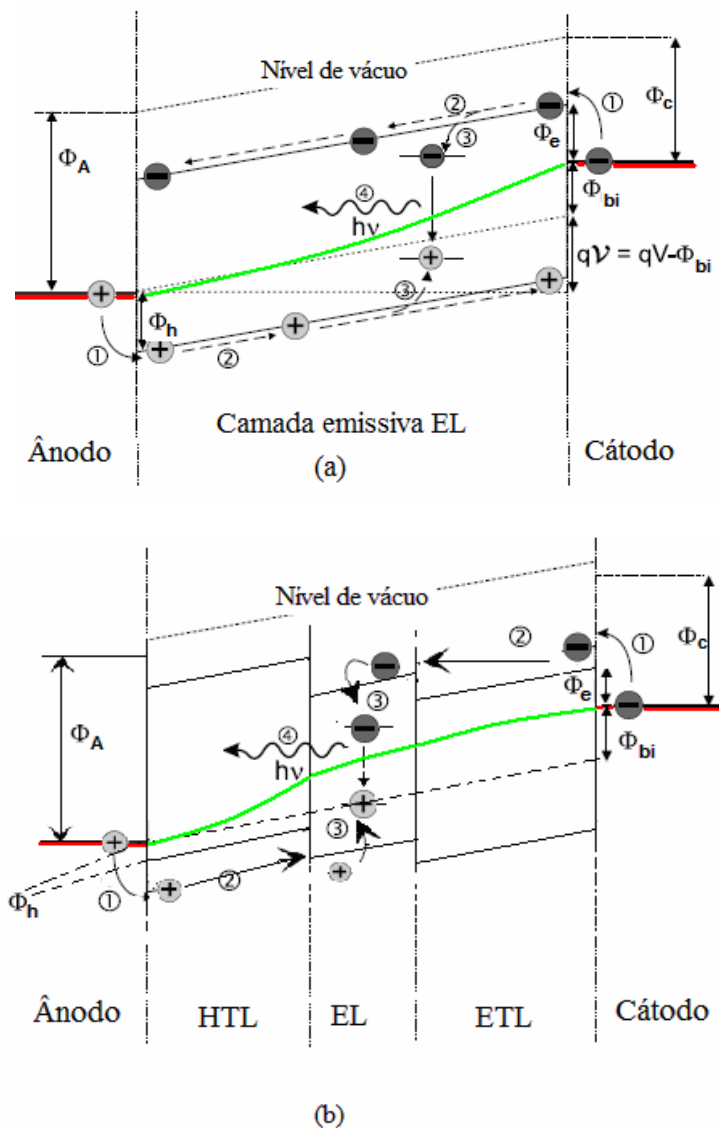
### 3.3. Electroluminescência em materiais orgânicos

Podemos definir luminescência como a emissão de luz de um material, quando uma recombinação radiativa ocorre entre níveis de energia bem definidos no material. Cada tipo de luminescência deve o seu nome ao fenómeno que a provoca. Assim, fotoluminescência é a emissão devida à excitação a partir de fótons e a electroluminescência é, como já foi referido a emissão de luz que ocorre quando a excitação é devida à acção de um campo

eléctrico. A electroluminescência é o fenómeno responsável pela emissão de luz em dispositivos electro – ópticos, como LEDs, FEDs bem como OLEDs entre outros e responsáveis pelos *displays*.

Falando apenas dos materiais orgânicos, a sua electroluminescência envolve vários processos desde a injeção e transporte de cargas (electrões e lacunas), até à sua recombinação radiativa.

A figura 3.4 [29], apresenta de uma forma esquemática o processo de electroluminescência em materiais orgânicos.



**Figura 3.4:** Passos elementares da electroluminescência. (a) dispositivo mono camada; (b) dispositivo tri camada. ( $\Phi_A$ : função trabalho do ânodo;  $\Phi_c$ : função trabalho do cátodo;  $\Phi_h$ : barreira para a injeção de lacunas;  $\Phi_e$ : barreira para a injeção de electrões;  $\Phi_{bi}$ : built-in potencial;  $V$ : potencial aplicado;  $\mathcal{V}$ : potencial efectivo;  $q$ : carga elementar). A vermelho: níveis de Fermi nos eléctrodos; a verde: estimativa da variação do nível de Fermi intrínseco.

A sequência de processos até à electroluminescência, e de acordo com a figura 3.4 é a seguinte: (1) injeção de carga directamente na camada activa, (figura 3.4a), ou nas camadas transportadoras de carga (figura 3.4b); (2) transporte de carga na camada activa ou nas camadas transportadoras (HTL e ETL (figura 3.4a e b) respectivamente); (3) a captura e, finalmente, (4) a recombinação radiativa que ocorre pela aniquilação do par electrão – lacuna, recombinação e consequente formação de um excitão, dentro da camada orgânica, com uma energia entre níveis adequada para promover a emissão de luz no visível ou mesmo ultravioleta e infravermelho próximos, dependendo da aplicação específica.

Os processos são dependentes das funções trabalho dos eléctrodos ( $\Phi$ ) bem como o potencial efectivamente aplicado (*built-in* potencial  $V_{bi}$ ). Deve ter-se em atenção que a figura 3.4 representa uma situação ideal, em que os semicondutores orgânicos apresentam-se como materiais com uma estrutura de bandas bem definida mas, na realidade, estes semicondutores são materiais desordenados em que isto não acontece. Também não estão incluídos no esquema os efeitos polarónicos, i.e. o facto de, devido à relaxação estrutural, os níveis de energia das moléculas carregadas serem diferentes dos níveis dos estados neutros.

Na ausência de dopagem, dipolos de interface e outros efeitos interfaciais que possam criar níveis energéticos intermédios, e assumindo um alinhamento do nível de vácuo, a barreira de energia para a injeção de um portador de carga é, numa primeira aproximação, dada pelo *offset* de energia entre a função de trabalho dos materiais usados como eléctrodos e os níveis de energia dos materiais orgânicos [30] (figura 3.4a). No entanto, deve-se ter em atenção alguns factores, como a oxidação dos metais de baixa função de trabalho (p.ex. Ca) ou a formação de camadas por adsorção, mesmo em metais nobres [30], a formação de camadas interfaciais devidas às reacções químicas entre as camadas orgânicas e os metais dos eléctrodos, com propriedades diferentes do “interior dos materiais orgânicos” (*bulk*) e que modificam substancialmente o processo energético nos contactos injectores [31, 32] e, ainda, a natureza desordenada dos materiais orgânicos que causa processos complexos de injeção e transporte de carga diferentes dos modelos convencionais [33 - 35].

### 3.4. Injecção e transporte de carga em materiais orgânicos

A injecção e o transporte de carga são processos fundamentais no desempenho dos OLEDs. Uma injecção de carga deficiente pode originar um excesso de corrente de um dos portadores, o que contribui para um aumento de recombinações não radiativas devido à interacção dos excitões com o excesso de carga.

A barreira de potencial entre o cátodo e o nível LUMO do material orgânico, ( $\Phi_e$  - figura 3.4) tem em geral um valor elevado, dificultando a injecção de electrões. Assim, é necessário um eléctrodo com uma baixa ou relativamente baixa função de trabalho, como o Al, Ca, Mg, Li, entre outros, para o cátodo de forma a facilitar a injecção de electrões. Pelo contrário, o ânodo requer um eléctrodo com uma alta função trabalho, por exemplo Au ou um óxido condutor transparente - TCO, de forma a diminuir a barreira de potencial entre este e o nível HOMO, do material orgânico ( $\Phi_h$  - figura 3.4).

A necessidade de se usar contactos com diferentes funções de trabalho para se obter uma dupla injecção de carga nos OLEDs, leva ao aparecimento de um potencial de *built-in* ( $V_{bi} = \phi_{bi} / q$  na figura 3.4) não negligenciável, através da camada orgânica. Desprezando o desvio nos níveis de energia devido aos dipolos na interface, o potencial de *built-in* é igual à diferença da função trabalho dos dois eléctrodos. A importância física do  $V_{bi}$  é o facto de este reduzir o potencial externo aplicado  $V_a$ , de tal forma que só existe um balanço não nulo de uma corrente eléctrica de *drift* na direcção de *forward bias* (polarização directa) se o potencial externo aplicado  $V_a$  for superior a  $V_{bi}$ . Assim, o conhecimento de  $V_{bi}$  é crucial para o conhecimento do potencial efectivamente aplicado na camada (*layer*) orgânica. Em condições de polarização directa, o potencial efectivo  $V$  é definido como sendo  $V = V_a - V_{bi}$ .

Depois de injectados no material orgânico, os portadores de carga são transportados pelo campo eléctrico aplicado em direcção ao outro eléctrodo. Devido ao transporte desordenado de carga nos materiais orgânicos, este processo é muitas vezes descrito por processo de *hopping* [30]. Além disto, a possibilidade de existência de estados de energia no interior do *gap* devidos a impurezas ou estados estruturais que “capturem portadores” (*traps*) levam a que a mobilidade típica de um portador de carga nos materiais orgânicos seja da ordem de  $10^{-7} - 10^{-3} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  à temperatura ambiente, e em muitos casos

fortemente dependente da temperatura e da magnitude do campo eléctrico aplicado [30, 36].

A injeção de portadores de carga num semiconductor é usualmente tratada quer em termos do efeito de túnel de Fowler – Nordheim (FN) ou da emissão termiônica de Richardson – Schottky (RS) [34]. Este último modelo é baseado no abaixamento do potencial devido ao efeito da “imagem de carga” – *imaging force lowering* – pelo campo externo aplicado  $F = V / d$ . A densidade de corrente  $J_{RS}$  em função do campo eléctrico  $F$  é dada por:

$$J_{RS} = A^* T^2 \exp\left(-\frac{\phi_B - \beta_{RS} \sqrt{F}}{k_B T}\right) \quad (3.1)$$

onde  $A^*$  é a constante de Richardson e é dada por  $A^* = 4\pi q m^* k_B^2 / h^3$  (aproximadamente igual a  $120 \text{ Acm}^{-2}\text{K}^{-2}$  para  $m^* = m_0$ ),  $\beta_{RS} = \sqrt{q^3 / 4\pi\epsilon_r\epsilon_0}$  e  $\phi_B$  é a barreira de potencial de injeção para o campo eléctrico nulo (*zero-field injection barrier*).  $q$  é a carga eléctrica elementar,  $m_0$  a massa do electrão livre,  $k_B$  a constante de Boltzmann,  $h$  a constante de Plank,  $\epsilon_r$  a constante dieléctrica relativa e  $\epsilon_0$  a permitividade eléctrica no vácuo. O mecanismo FN, por outro lado, ignora os efeitos de Coulomb e considera apenas o efeito de túnel para estados contínuos através de uma barreira triangular:

$$J_{FN} = \frac{A^* q^2 F^2}{\phi_B \alpha^2 k_B^2} \exp\left(-\frac{2\alpha \phi_B^{3/2}}{3qF}\right) \quad (3.2)$$

$$\text{com } \alpha = \frac{4\pi\sqrt{2m^*}}{h}.$$

Embora ambos os modelos sejam, sob certas condições, apropriados para semicondutores inorgânicos com estados estendidos nas bandas e elevados caminhos livres médios, não podemos esperar que sejam facilmente aplicáveis em semicondutores orgânicos onde o caminho livre médio é da ordem das distâncias moleculares. A existência de desordem em semicondutores orgânicos coloca um obstáculo adicional para um portador injectado que é o de se mover a partir do contacto em direcção ao *bulk* do semiconductor, vencendo as barreiras de energia aleatórias causadas pela desordem. Isto leva a um enorme retorno de portadores injectados ao eléctrodo. Usualmente, e embora o mecanismo de injeção se assemelhe ao modelo RS da emissão termiônica, existem



diferenças quantitativas na dependência com o campo e a temperatura, bem como no valor absoluto da corrente eléctrica, que se verifica ser várias ordens de grandeza inferior do que o previsto pela constante de Richardson [35].

No modelo *Space Charge Limited Current* (SCLC), um dos eléctrodos deve ser capaz de injectar localmente muito mais carga do que aquela que o *bulk* do semiconductor deve ter em equilíbrio térmico, sem injeção de carga. Vejamos o caso de um semiconductor unipolar. Devido à geometria do dispositivo, é suficiente um tratamento a uma dimensão. No caso de um isolador perfeito sem portadores e *traps* intrínsecos e enquanto o potencial aplicado é relativamente baixo a dependência da corrente eléctrica com o mesmo é geralmente linear, ou seja, estamos num regime ohmico. À medida que o potencial aplicado aumenta e para uma mobilidade de portadores independente do campo eléctrico, o regime SCLC obedece à seguinte equação (Mott-Gurney) [37]:

$$J_{SCLC} = \frac{9}{8} \epsilon_r \epsilon_0 \mu \frac{V^2}{d^3} \quad (3.3)$$

A importância do regime *trap-free* SCLC é que se trata da máxima corrente unipolar possível que um dispositivo pode sustentar para uma dada variação de potencial aplicado. A corrente em excesso para além deste valor só é possível no caso de dupla injeção de portadores, onde cargas de sinal oposto são mutuamente capazes de compensar parte da carga espacial.

Na presença de *traps* a corrente é, em geral, menor e a dependência quadrática só é mantida no caso de *traps* com níveis discretos de energia (ou quando todas as *traps* estão “cheias” de portadores). Nestes casos, a equação (3.3) deve ser modificada:

$$J_{SCLC} = \frac{9}{8} \theta \epsilon_r \epsilon_0 \mu \frac{V^2}{d^3} \quad (3.4)$$

onde  $\theta = n / (n + n_t)$  representa a razão entre os portadores livres e o número total de portadores. Usualmente, designa-se de mobilidade efectiva a grandeza  $\mu_{\text{eff}} = \theta \times \mu$ . Se as *traps* estão distribuídas em energia, então serão gradualmente preenchidas com o aumento do campo eléctrico (i.e.  $\theta$  depende do campo eléctrico) e a corrente aumentará numa dependência superior à quadrática até todas as *traps* estarem preenchidas. O problema foi solucionado analiticamente para distribuição exponencial de *traps* (frequentemente no contexto de semicondutores orgânicos, é usada uma distribuição exponencial de *traps*  $N_t$ ).

Este caso é denominado de *trap-charge limited current* (TCLC) e a equação que traduz este modelo é a seguinte:

$$J_{TCLC} = N_c \mu q \left( \frac{\epsilon_r \epsilon_0 l}{N_t q (l+1)} \right)^l \left( \frac{2l+1}{l+1} \right)^{l+1} \frac{V^{l+1}}{d^{2l+1}} \quad (3.5)$$

com o parâmetro  $l = E_t / k_B T$  e  $N_c$  a densidade de portadores [38, 39].

Assumindo que não se pode considerar uma mobilidade independente do campo eléctrico, uma solução analítica para uma dependência arbitrária de  $\mu(F)$  é ainda possível na ausência de *traps*. Contudo,  $J(V)$  só pode ser dado numa forma paramétrica [40]. Uma aproximação analítica foi derivada por Murgatroyd [41] e é conhecida por dependência de mobilidade com o campo de Poole-Frenkel (PF):

$$\mu(F) = \mu_0 \exp(\beta \sqrt{F}) \quad (3.6)$$

que é frequentemente observada em materiais moleculares amorfos, polímeros dopados e na maior parte dos polímeros conjugados [36]. A densidade de corrente, neste caso, é aproximadamente a relação para o modelo SCLC *trap-free* multiplicado pela mobilidade de PF [41]:

$$J_{SCLC}^{PF} \approx \frac{9}{8} \epsilon_r \epsilon_0 \mu_0 \frac{V^2}{d^3} \exp\left(0.89 \beta \sqrt{\frac{V}{d}}\right) \quad (3.7)$$

Uma questão central é determinar se a corrente eléctrica num dispositivo é limitada por injeção ou por space – charge e, neste caso, se é do tipo TCLC com uma distribuição exponencial de *traps* ou se uma mobilidade dependente do campo eléctrico e da temperatura representa o comportamento dominante. De acordo com as equações relevantes atrás descritas, a dependência funcional da corrente eléctrica com a espessura do dispositivo (que pode ser um critério determinante) pode levar às seguintes conclusões:

- i) para um comportamento puramente injector, a corrente para um campo eléctrico constante não tem uma dependência explícita da espessura (equações (3.1) e (3.2)),

$$J = J(F) \quad (3.8)$$

ii) para uma condução eléctrica do tipo *trap – free* SCLC com (ou sem) uma mobilidade dependente do campo eléctrico, a corrente para um campo constante dependente do inverso da espessura (equações (3. 4) e (3. 7),

$$J = J'(F) / d \quad (3. 9)$$

iii) para uma condução eléctrica do tipo *trap – charge limited* com uma distribuição exponencial de *traps* e uma mobilidade independente do campo eléctrico, a corrente eléctrica depende da espessura de acordo com uma lei de potências (equação (3. 5),

$$J = J''(F) / d^l, l > 1 \quad (3. 10).$$

Assim, estes modelos podem numa primeira análise, dar indicações importantes acerca dos processos dominantes na injeção e /ou transporte de carga no dispositivo. A sua correlação com as figuras de mérito (mais especificamente *driving voltage*, rendimento e potencial limite – *threshold*) pode ser uma mais valia importante no planeamento futuro dos dispositivos.

## 4. Electroluminescência baseada no ião Európio

### 4.1. Propriedades gerais das Terras Raras

O Európio foi descoberto por Eugene Antole Demarcay que o separou de sua terra (óxido) em 1901. Pertence ao grupo dos lantanídeos, que engloba todos os elementos que têm um número atómico compreendido entre 57 e 71, constituindo o bloco  $f$  da tabela periódica – à excepção do lantânio, que não tendo electrões na camada  $4f$ , é classificado como lantanídeo pelo seu comportamento químico.

Os lantanídeos, embora chamados de Terras Raras, não são escassos na natureza. Calcula-se que a crosta terrestre seja formada por 0,02% de lantanídeos [42].

Estes elementos têm como cerne o Xe,  $[\text{Xe}] = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6$ , e as suas configurações electrónicas apresentam-se na tabela 4.1 onde se destaca o Európio por ser objecto deste trabalho.

Nome	Símbolo e nº atómico	Configuração
Lantânio	$_{57}\text{La}$	$[\text{Xe}] 5d^1 6s^2$
Cério	$_{58}\text{Ce}$	$[\text{Xe}] 4f^1 5d^1 6s^2$
Praseodímio	$_{59}\text{Pr}$	$[\text{Xe}] 4f^3 6s^2$
Neodímio	$_{60}\text{Nd}$	$[\text{Xe}] 4f^4 6s^2$
Promécio	$_{61}\text{Pm}$	$[\text{Xe}] 4f^5 6s^2$
Samário	$_{62}\text{Sm}$	$[\text{Xe}] 4f^6 6s^2$
<b>Európio</b>	<b><math>_{63}\text{Eu}</math></b>	<b><math>[\text{Xe}] 4f^7 6s^2</math></b>
Gadolínio	$_{64}\text{Gd}$	$[\text{Xe}] 4f^7 5d^1 6s^2$
Térbio	$_{65}\text{Tb}$	$[\text{Xe}] 4f^9 6s^2$
Disprósio	$_{66}\text{Dy}$	$[\text{Xe}] 4f^{10} 6s^2$
Hólmio	$_{67}\text{Ho}$	$[\text{Xe}] 4f^{11} 6s^2$
Érbio	$_{68}\text{Er}$	$[\text{Xe}] 4f^{12} 6s^2$

Túlio	${}_{69}\text{Tm}$	$[\text{Xe}] 4f^{13} 6s^2$
Ytérbio	${}_{70}\text{Yb}$	$[\text{Xe}] 4f^{14} 6s^2$
Lutécio	${}_{71}\text{Lu}$	$[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^1 6s^2$

Tabela 4.1: Configuração electrónica dos lantanídeos.

Como se pode observar pela tabela, a camada  $4f$ , com excepção do Lutécio e do Ytérbio, encontra-se parcialmente preenchida – característica responsável pelas propriedades ópticas dos TR – e encontra-se fortemente blindada pelas camadas mais exteriores e opticamente inactivas  $5s$  e  $5p$ . Desta forma, quando o ião de um TR estabelece ligações, os níveis energéticos da camada  $4f$  não sofrem alterações e comportam-se como se estivessem no estado iónico isolado, mantendo as suas emissões características com bandas de emissão estreitas, devidas às transições entre diferentes camadas – preenchimento das camadas vazias por excitação eléctrica ou óptica e consequente decaimento radiativo. Isto acontece principalmente com os iões trivalentes em que o efeito de blindagem é mais notório. No caso dos bivalentes as bandas de emissão já são largas pois a camada opticamente activa é mais externa, o que implica que haja mais interacções com o meio.

O efeito de blindagem exercido pelas camadas  $5s$  e  $5p$  é, desta forma, simultaneamente responsável pela semelhança do comportamento químico dos lantanídeos e pelas diferentes propriedades e ópticas de cada elemento.

Estes elementos, devido ao grande número de níveis energéticos, exibem emissões que cobrem toda a zona do espectro electromagnético desde o ultravioleta próximo até ao infravermelho.

Os iões lantanídeos podem dividir-se em três grupos [29, 43]:

- 1) Um grupo que não apresenta transições electrónicas nas regiões do visível e do infravermelho próximo e que engloba o  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$  e o  $\text{Lu}^{3+}$ .
- 2) Outro grupo que é capaz de absorver energia dos estados tripleto dos ligandos, mas que a pode perder em decaimentos não radiativos entre níveis de energia de próximos vizinhos e que é constituído pelos  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  e pelo  $\text{Yb}^{3+}$ .

- 3) E, finalmente, por um grupo em que se encontram os iões  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Dy}^{3+}$  cujos complexos exibem uma forte luminescência iónica e fracas fluorescência e fosforescência molecular.

#### 4.2. O ião $\text{Eu}^{3+}$

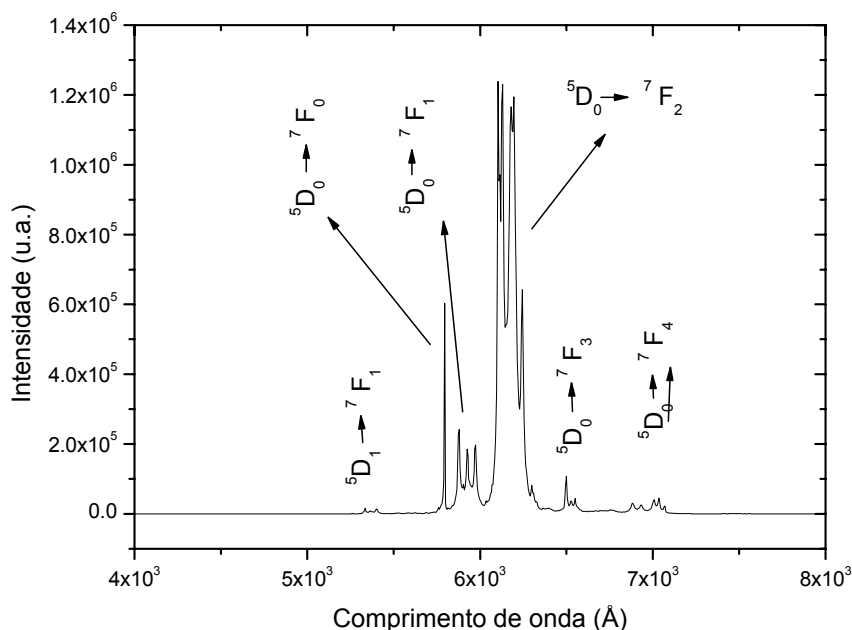
O Európio pode apresentar diferentes estados de oxidação, +2, +3 e +4. Weissman, em 1942, verificou que em certos compostos orgânicos de Európio se obtinha a linha característica de fluorescência (mais precisamente uma fosforescência rápida) quando estes eram irradiados com luz que só era absorvida pela parte orgânica do composto [49]. O  $\text{Eu}^{3+}$  exibe uma forte luminescência devida às transições  $f-f$  quando excitado no UV próximo, mas devido à pequena largura das bandas de absorção  $f-f$ , torna-se difícil a absorção de energia directamente para o ião  $\text{Eu}^{3+}$ . Inserindo o ião numa matriz orgânica consegue-se a sua excitação através da transferência de energia do ligando para o ião (efeito antena já referido genericamente na secção 3.1). A figura 4.1 [44] mostra os níveis de energia do  $\text{Eu}^{3+}$ .



Figura 4.1: Níveis de energia do  $\text{Eu}^{3+}$ .

Neste trabalho vamos usar o íon  $\text{Eu}^{3+}$  inserido numa matriz orgânica cujo ligando é uma estrutura composta por *tris(dibenzoylmethane)* conhecido por  $(\text{DBM})_3$  e o *mono(4,7-dimethylphnanthroline)* conhecido por *phen*. Este complexo de Európio foi adquirido na Sigma-Aldrich (CAS 17904-83-5). O nome comercial é *tris(dibenzoylmethane)-mono(4,7-dimethylphnanthroline)europium(III)*, referido apenas por  $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}$ .

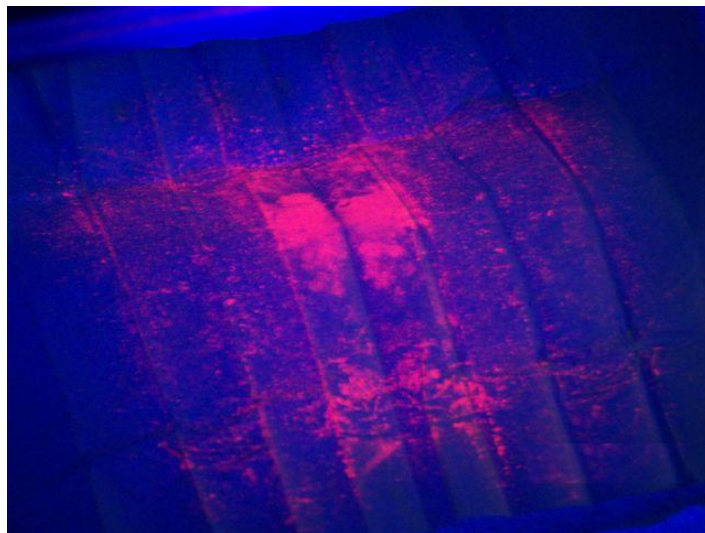
Numa primeira fase do trabalho procedeu-se à caracterização por fotoluminescência do complexo de európio. Na figura 4.2 apresenta-se o espectro de fotoluminescência à temperatura ambiente indicando-se, em cada linha do espectro, a transição correspondente. A excitação foi efectuada com um comprimento de onda de 366 nm.



**Figura 4.2:** Espectro de fotoluminescência do complexo  $\text{Eu}^{3+}$ .

As transições observadas no espectro anterior correspondem às esperadas do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , não se observando qualquer emissão adicional. Isto indica que a matriz orgânica não é luminescente. Este primeiro estudo serve essencialmente para obter uma informação precisa dos níveis de energia esperados, uma vez que a fotoluminescência do complexo (quando excitado na região do UV) é várias ordens de grandeza superior ao observado em electroluminescência. A figura 4.3 mostra uma fotografia do complexo sob irradiação de

uma luz UV de fraca intensidade. Desta forma, é possível obter um “mapa” preciso da emissão de luz do complexo orgânico utilizado.



**Figura 4.3: Luminescência do complexo de Eu utilizado sob iluminação de uma simples (e fraca) lâmpada UV.**





## 5. O dispositivo

### 5.1. Introdução

Os dispositivos são construídos sobre um substrato de vidro com uma camada de *Indium Tin Oxide* (ITO) com dimensões de  $4 \times 3$  cm. A camada de ITO (que é um *transparent conductive oxide* – TCO) servirá de ânodo. Sobre este substrato são construídos 4 dispositivos, isto é, 4 OLEDs, com uma área de emissão de cada um da ordem de  $25 \text{ mm}^2$  (figura 5.1).

O processo de construção destes OLEDs envolve várias etapas: (i) definição das pistas de ITO que servirão de ânodo; (ii) decapagem do ITO indesejável; (iii) limpeza do substrato e, finalmente, (iv) deposição por evaporação térmica, dos diferentes compostos: o transportador de lacunas, TPD; a camada activa,  $\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{phen}$ , o transportador de electrões, Alq3 e finalmente a evaporação do alumínio que servirá como cátodo e, simultaneamente, como reflector de luz .

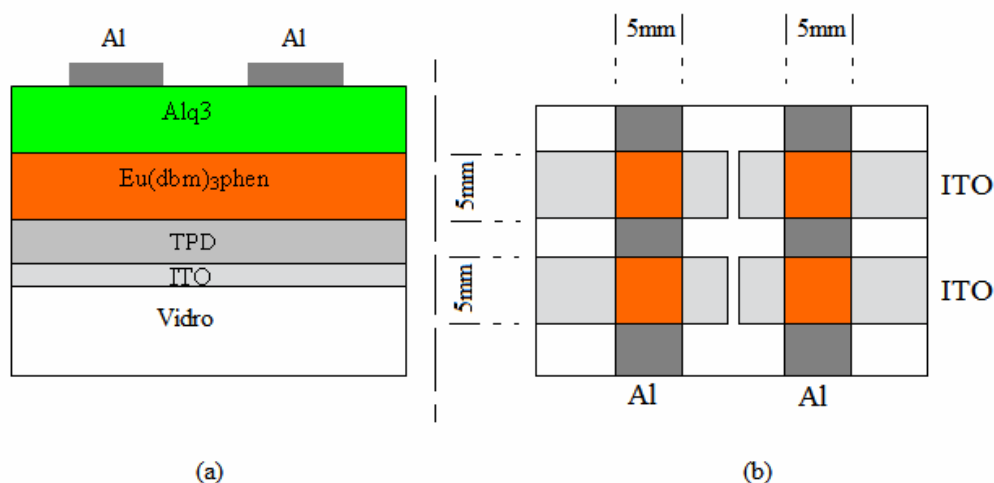


Figura 5.1: Esquema do dispositivo: (a) vista lateral; (b) vista de cima, cada quadrado representado a laranja representa um OLED.

## 5.2. Compostos Utilizados.

### 5.2.1. $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}$ . Características

O complexo utilizado neste trabalho, o  $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}$ , cuja estrutura se apresenta na figura 5.2, é constituído pelo Eu no estado  $3+$ , coordenado por um ligando central,  $(\text{DBM})_3$ , (responsável pela transferência de energia para o ião) e por um ligando neutro (estabilizador da molécula), a *phenantroline* (*phen*).

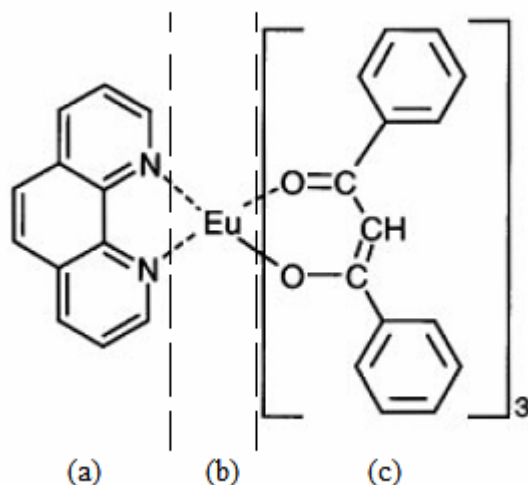
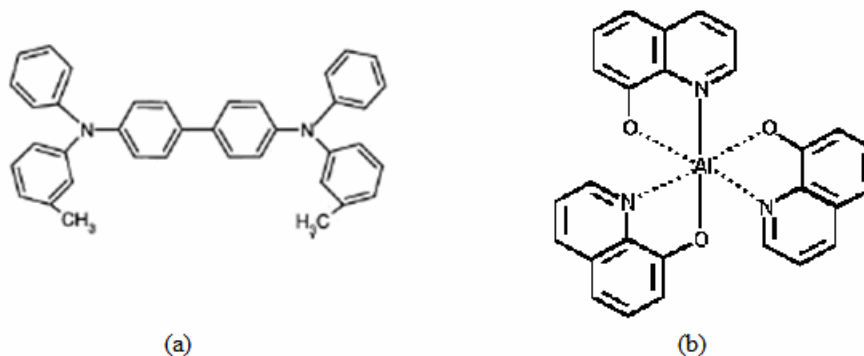


Figura 5.2 : Estrutura molecular do complexo  $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}$ . (a) ligando neutro, Phenantroline - (phen), (b) Európio e (c) ligando central –  $(\text{DBM})_3$  [45].

Como já foi referido na secção 3.2., a escolha do ligando deve ser tal que a energia do nível de ressonância do ião deve ser menor que a energia do nível tripleto do ligando e, por outro lado, a probabilidade das transições não radiativas a partir do nível de ressonância do ião deve ser pequena quando comparada com a probabilidade das transições radiativas. Além disto, o ligando neutro, que tem como função estabilizar a molécula, não deve interferir no processo de transferência de energia do ligando central para o ião, ou seja não deverá ter níveis de energia ressonantes com a energia do nível tripleto do ligando.

### 5.2.2. Transportadores de carga e esquema da electroluminescência

A necessidade de utilizar transportadores de carga, neste caso o *N,N'* – bis (3 – methylphenyl) – *N,N'* – diphenylbenzidine (TPD) como transportador de lacunas e o *aluminium – tris (8 – hydroxyquinoline)* (Alq3) como transportador de electrões – figura 5.3 (a) e (b) respectivamente, prende-se com a necessidade de tornar mais eficiente a injeção de portadores na camada activa. Para melhor compreensão deste facto, analise-se a figura 5.4 (página seguinte) que esquematiza os níveis de energia do dispositivo e o processo de transporte e recombinação de carga.



**Figura 5.3: Estrutura molecular dos transportadores de carga (a) TPD; (b) Alq3**

Estes elementos (TPD e Alq3) são conhecidos da literatura como eficientes transportadores de carga que podem ser depositados por evaporação térmica. Os utilizados neste trabalho foram adquiridos na Sigma-Aldrich.

A escolha destes materiais foi efectuada tendo por base o facto de o TPD permitir anular a barreira de 1 eV existente entre o ITO e o complexo de Európio, facilitando a injeção de lacunas na camada activa e da mesma forma, o Alq3 facilitar a injeção de electrões no complexo, fazendo diminuir a barreira entre o cátodo e o complexo de 1.75 para 0.6 eV. Por outro lado, continuam, pelo menos teoricamente, garantidas barreiras efectivas de potencial para electrões na interface TPD / Eu(DBM)<sub>3</sub>phen (1 eV) e para lacunas na interface Eu(DBM)<sub>3</sub>phen / Alq3 (1 eV).

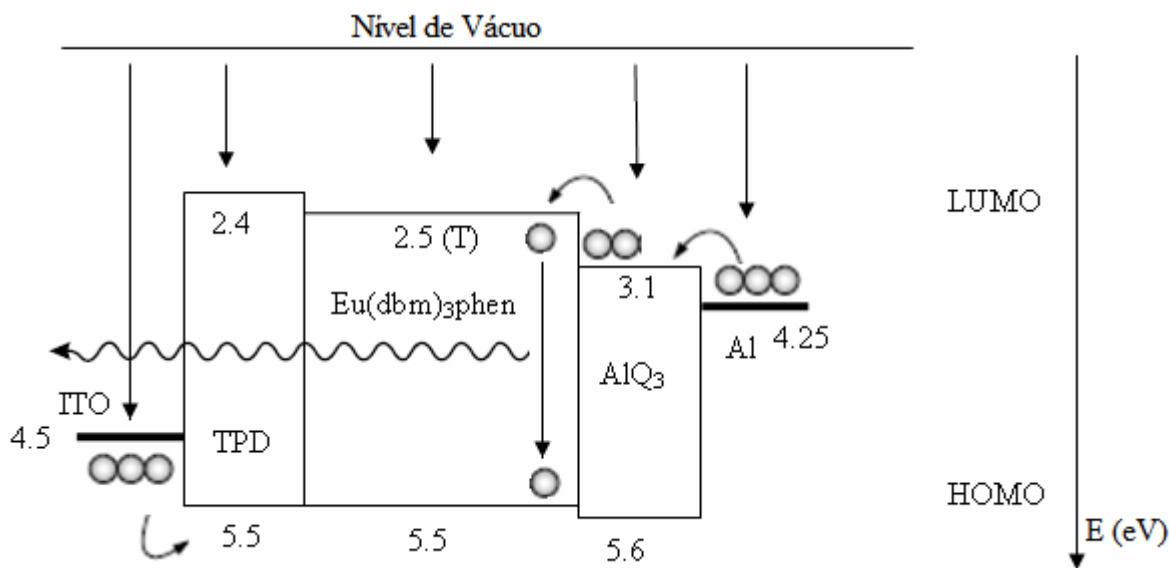


Figura 5.4: Diagrama dos níveis de energia do dispositivo.

De entre os materiais disponíveis, estes apresentam-se como os mais indicados para o processo de evaporação térmica. Outros transportadores de lacunas têm a desvantagem de facilmente emitirem luz (são electroluminescentes) e o outro transportador de electrões conhecido (butyl-PBD) apresenta um nível HOMO tão elevado que a acumulação de lacunas na sua interface com a camada emissiva leva facilmente à disrupção da junção (este fenómeno foi por nós observado em várias tentativas). Por outro lado, o Alq3 apresenta a desvantagem de, facilmente, emitir luz na região do verde (como veremos adiante).

O processo de recombinação na camada activa pode ser observado na figura 5.5 que mostra os níveis de energia do ligando central, do ligando neutro e do ião  $\text{Eu}^{3+}$ .

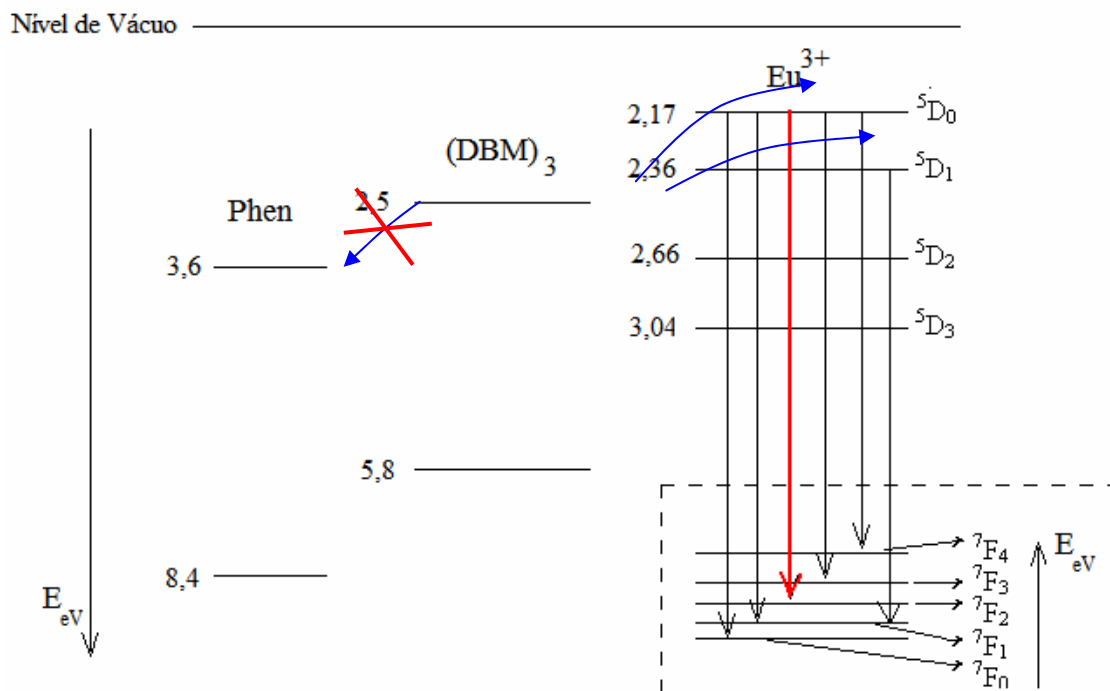


Figura 5.5: Níveis de energia (eV) dos componentes do complexo da camada activa.

As transições assinaladas na figura 5.5 são as que correspondem às transições características do  $\text{Eu}^{3+}$  e que estão assinaladas na figura 4.2 que representa o espectro de fotoluminescência do  $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}$ .  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$  (570 nm),  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  (585 nm),  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  (612 nm),  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$  (660 nm) e  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$  (700 nm), sendo que o pico dominante é o emissão  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  (612 nm) [48]. Paralelamente e por observação da figura, também existe a possibilidade de transferência de carga para o nível  $^5\text{D}_1$ . Neste caso, são igualmente possíveis as transições deste nível para os estados F, nomeadamente a transição  $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_1$  e igualmente observada na figura 4.2. Por outro lado, a transferência de carga para o nível 3.6 eV da *phenantroline* não é expectável, (ou seja não deverá haver perdas de energia de forma não radiativa por ressonância entre esses níveis), propiciando assim o Efeito Antena para os níveis  $^5\text{D}_0$  e  $^5\text{D}_1$  do ião  $\text{Eu}^{3+}$ .

### 5.3. Evaporação dos compostos

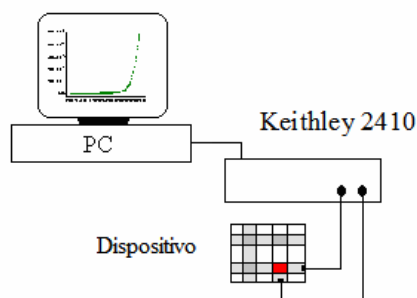
A evaporação dos compostos orgânicos, colocados previamente em cadinhos de molibdénio ou tungsténio, à excepção do  $\text{Alq}_3$ , que por sublimar tem que ser colocado

num cadinho cerâmico, é feita em alto vácuo (cerca de  $10^{-5}$  Torr) e de forma sequencial sobre o substrato de forma a obter um dispositivo como o que foi esquematizado na figura 5.1. Primeiro é evaporado o TPD, transportador de lacunas, depois o complexo de Európio,  $(\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen})$  e finalmente, é evaporado o transportador de electrões, o Alq3. Depois, sempre sem quebra de vácuo, e utilizando uma mascara adequada para definir as pistas do cátodo, é evaporado o alumínio. O alumínio utilizado é de alta pureza e é previamente colocado sobre um cadinho de tungsténio.

## 6. Sistema experimental

Para a construção dos dispositivos foi utilizado um evaporador térmico com capacidade para evaporar separadamente quatro materiais diferentes sem contaminação. O sistema tem um medidor de espessura que permite simultaneamente controlar a espessura total do filme depositado (precisão de  $\sim 5 \text{ \AA}$ ) e a taxa de crescimento (resolução de  $0.5 \text{ \AA s}^{-1}$ ).

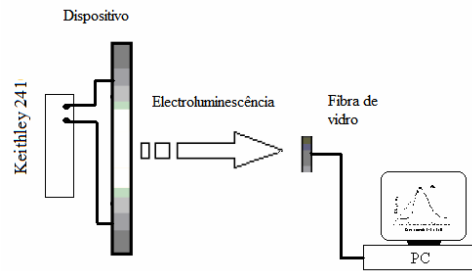
Para o estudo das propriedades DC (características tensão – corrente), foi utilizado um Voltage SourceMeter Keithley 2410 com uma capacidade de resolução de  $5 \text{ } \mu\text{V}$  na fonte de potencial e de  $1 \text{ pA}$  na medição de corrente. Este sistema é totalmente controlado por computador (figura 6.1) através de um *software* que permite fazer um varrimento em tensão entre os potenciais pretendidos com intervalos em tensão desde  $1 \text{ mV}$  (ou menor até ao limite de resolução) e intervalos de tempo desde os  $50 \text{ ms}$  e, simultaneamente, fazer a aquisição dos valores de corrente para cada valor de potencial. É possível definir o tipo de medidas a efectuar: varrimento ascendente ou descendente entre dois valores de potencial ou a realização de um ciclo de medidas entre dois valores de potencial, simétricos ou não. Para uma maior precisão, é possível definir o número de medidas a realizar para cada valor de potencial.



**Figura 6.1: Sistema experimental para medidas DC**

A aquisição dos espectros de electroluminescência foi feita utilizando um espectrómetro OceanOptics CCD com resolução de  $\sim 0.5 \text{ nm}$  desde o ultravioleta até ao infravermelho. A medida efectua-se com o recurso a uma fibra óptica sobre o dispositivo (alimentado por uma fonte Keithley 2410) com o valor de potencial pretendido. A aquisição de dados é feita através de computador com recurso ao *software* específico do aparelho, figura 6.2.

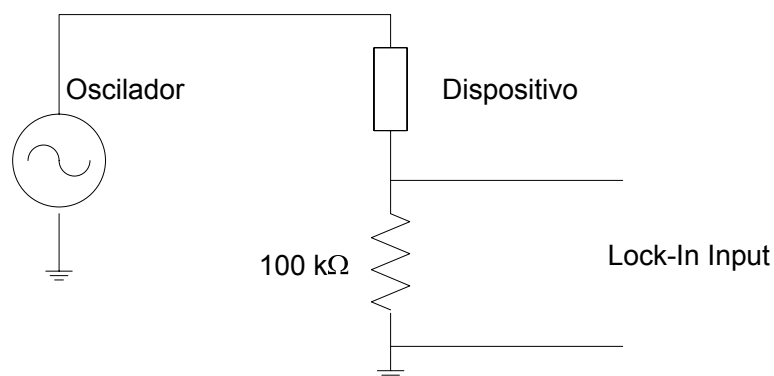




**Figura 6.2: Esquema utilizado para as medidas de electroluminescência**

Nas medidas de potência óptica foi utilizado um medidor de potência Ophir Optronics PD300-SH que permite a selecção do comprimento de onda desejado para cada medida e apresenta uma resolução de 0.1 nW (em cada comprimento de onda). Faz-se o varrimento em potencial entre os valores pretendidos e com os intervalos definidos e registam-se os valores de corrente (lidos no VoltageSource Meter Keithley 2410) e de potência óptica (lidos no Ophir Optronics PD300-SH) para cada valor de potencial.

Para as medidas em corrente alterna, foi utilizado um Stanford Research Lock-In Amplifier SR810 com uma resistência de carga de precisão de 100 k $\Omega$  e uma resolução de 1  $\mu$ V. O varrimento em frequência fez-se dos 10 Hz aos 100 kHz e o controlo e a aquisição de dados faz-se através de computador. O esquema de ligações é o apresentado a seguir (a obtenção dos valores da impedância complexa a partir da leitura do dados do Lock-In é apresentada em Anexo).



**Figura 6.3: O esquema de ligações para as medidas em corrente alterna.**

Refira-se, ainda, que todas as medidas foram efectuadas à temperatura ambiente.

## 7. Análise de resultados

O estudo dos dispositivos foi feito através da análise (i) das suas curvas corrente em função do potencial aplicado, I-V, como indicação do comportamento eléctrico do dispositivo e aferir os processos de transporte e injeção de carga; (ii) das curvas de potência óptica em função da corrente eléctrica e do potencial aplicado, para concluir acerca do rendimento e (iii) dos espectros de electroluminescência para, primariamente, comparar as emissões luminescentes e, de seguida, verificar a variação espectral da EL com o potencial aplicado.

Foram realizados vários dispositivos com diferentes espessuras e taxas de crescimento da camada activa. De todos os dispositivos fabricados escolheram-se aqueles que apresentaram semelhança de comportamento de entre os dispositivos do mesmo género. Este é um facto importante porque realça a reprodutibilidade dos dispositivos quando fabricados sob as mesmas condições.

Na primeira fase do trabalho foram construídos três tipos de dispositivos, variando-se a espessura da camada activa. As condições de fabrico dos dispositivos, bem como da espessura das diferentes camadas estão apresentados na tabela seguinte (apresenta-se sempre os dados de cada tipo de dispositivo de entre os idênticos do mesmo grupo):

Nome	TPD		Eu(DBM) <sub>3</sub> phen		Alq3	
	Espessura (Å)	Taxa de crescimento (Å)	Espessura (Å)	Taxa de crescimento (Å)	Espessura (Å)	Taxa de crescimento (Å)
Eu_19	~ 200	~ 2	~ 100	2.5 - 3	~ 500	~ 2
Eu_21	~ 200	~ 2	~ 500	2.5 - 3	~ 500	~ 2
Eu_18	~ 200	~ 2	~ 1000	2.5 - 3	~ 500	~ 2

**Tabela 7.1: Quadro resumo das espessuras e taxas de crescimento dos diferentes compostos utilizados para a fabricação dos dispositivos.**

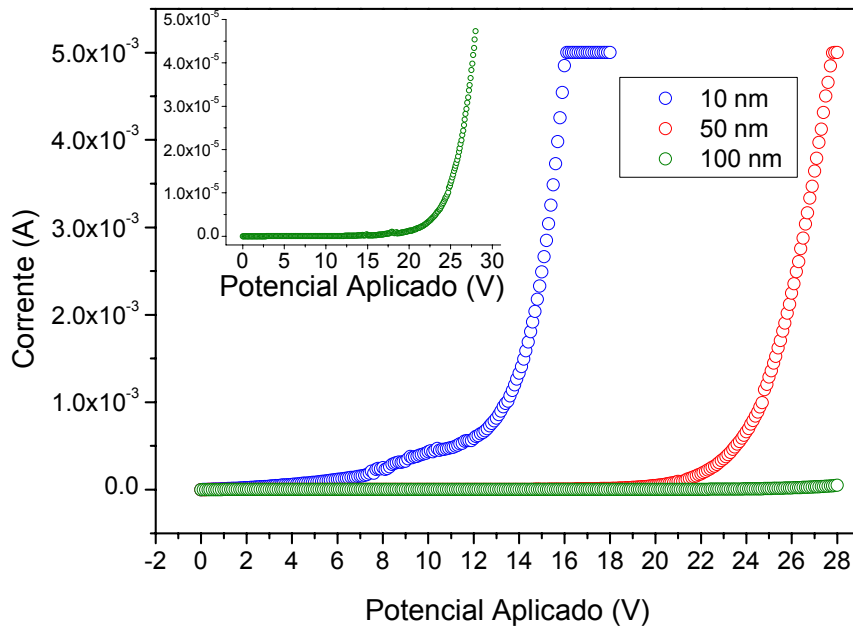
As espessuras escolhidas para o TPD e o Alq3 foram aquelas que, da experiência anterior em OLEDs mostraram ser as mais indicadas em termos de estabilidade eléctrica e eficiência na injeção e transporte de carga. Variações entre 150 – 300 Å para o TPD e entre 400 – 600 Å para o Alq3 não indicaram nenhuma alteração final significativa. Assim, optou-se por manter a espessura destas camadas constante. No que diz respeito à camada emissiva, não existe literatura sobre o seu enquadramento nesta estrutura. Assim, optou-se por efectuar estudos com três espessuras claramente distintas numa ampla diferença de valores entra as mesmas, a fim de se poder concluir com alguma segurança o efeito desta variação. Simultaneamente, pretendeu-se manter a espessura desta camada numa ordem de grandeza não muito diferente das HTL e ETL, a fim de evitar variações muito diferenciadas do campo eléctrico das várias camadas. Por outro lado, também é necessário ter em conta que a espessura da camada activa deverá ser suficiente para conter uma densidade de centros emissores significativa.

## **7.1. Medidas DC**

### **7.1.1. Curvas I-V e transporte de carga**

O comportamento I-V dos dispositivos com a espessura da camada activa está representado na figura 7.1. Verifica-se, por análise das curvas representadas na escala linear que os dispositivos fabricados sob as condições referidas na tabela 7.1 apresentam o comportamento típico de um “diodo em polarização directa” com correntes eléctricas muito baixas, da ordem dos mA. Verifica-se ainda, que o aumento da espessura da camada activa é acompanhado por um aumento de resistência manifestado pelo aumento significativo da tensão de operação (*driving voltage*), quando a espessura é aumentada de 100 para 1000 Å. Este *driving voltage* aumenta significativamente dos 14V no dispositivo Eu\_19 para os 22 V no dispositivo Eu\_18.

A saturação verificada no dispositivo Eu\_19 é devida à limitação imposta nos equipamentos de medida para não provocar uma rápida ruptura do mesmo.



**Figura 7.1: Curvas I-V características dos dispositivos fabricados.**

As curvas I-V dos dispositivos, em representação semi-logarítmica – figura 7.2 (página seguinte), mostram uma simetria em relação à origem (na região estudada), sugerindo a não existência de qualquer barreira Schottky. Contudo, deve salientar-se que os dispositivos, quando polarizados inversamente, nunca emitem luz e a potenciais aplicados superiores a cerca de 16-20 V entram em ruptura, ficando em “curto-circuito”. Embora típico de um diodo, a ausência de rectificação (altas correntes de fuga ou *leakage* em polarização inversa), pode numa primeira análise ser justificada pela existência de níveis de energia interfaciais possivelmente junto aos eléctrodos que aumentam a corrente eléctrica em polarização inversa especialmente por efeito de túnel.

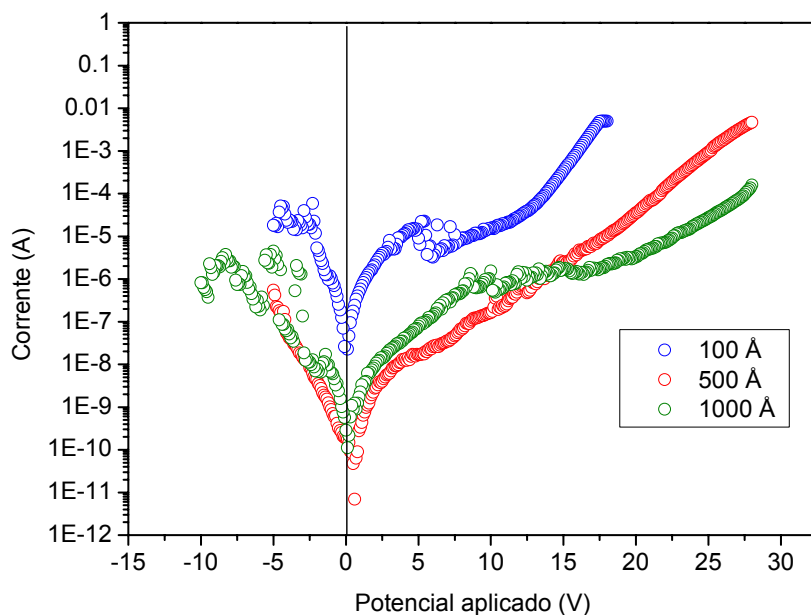


Figura 7.2: Curva I-V em representação semi-logarítmica.

Esperava-se encontrar um desvio do mínimo de corrente para  $V = 0$ , igual à diferença entre as funções trabalho dos eléctrodos, o *built-in voltage* –  $V_{bi}$  (neste caso,  $V_{bi} \approx 0,3V$ ), mas tal não se verificou. Uma vez mais a explicação para este facto é a possível existência de estados de energia de defeitos localizados nas interfaces eléctrodo - semiconductor que propiciam canais adicionais de transporte de carga e, assim, esta hipótese é reforçada. De facto, a forma das curvas apresentadas na figura 7.2, em “N”, para potenciais positivos, é um indicador da existência daqueles estados de defeitos [51]. A influência destes estados de defeitos localizados nas interfaces é ainda facilmente observável na figura 7.2 onde a curva respeitante à amostra com espessura da camada activa de 1000 Å tem um valor de corrente eléctrica superior à amostra com a espessura da camada activa de 500 Å para um potencial aplicado inferior a aproximadamente 12.5 V, ou seja, numa região onde ainda, eventualmente, os efeitos da injeção de carga se fazem sentir por corresponder a uma região onde o *bulk* não controla completamente o processo de transporte de carga.

É de notar que a formação destes estados de defeitos é apenas função do processo de formação do filme semiconductor e não depende, em caso algum, da espessura de

qualquer das camadas, uma vez que se trata de defeitos estruturais. Isto partindo do princípio (correcto) de que as taxas de evaporação são similares para todos os dispositivos.

Uma forma de obter informação adicional relativamente a eventual acumulação (*trapping*) de carga junto às interfaces é usualmente obtida recorrendo a medidas I-V com rampas rápidas de variação de potencial. De facto, as barreiras de energia internas juntamente com as diferentes mobilidades dos portadores de carga nos vários materiais orgânicos tendem a gerar uma acumulação de carga espacial nas interfaces metal - orgânico e orgânico - orgânico. Esta acumulação é dependente da rapidez com que o potencial muda, na medida em que existe um tempo finito para o *trapping* / *detrapping* e, na situação em que a variação de potencial é mais rápida do que o tempo necessário para que os portadores sejam libertados, dá origem a um desvio da corrente para um potencial aplicado nulo.

Nas figuras seguintes são mostradas as curvas I-V, onde o potencial aplicado varia com um tempo na ordem de 50 ms. As curvas correspondem a um ciclo que é iniciado a um potencial negativo.

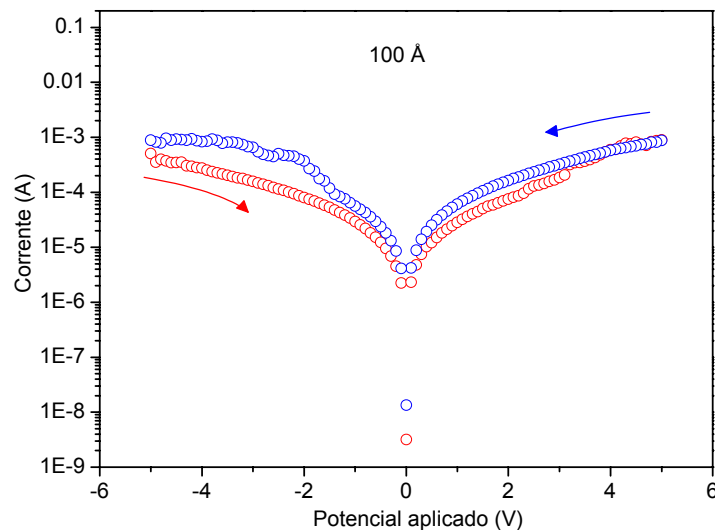
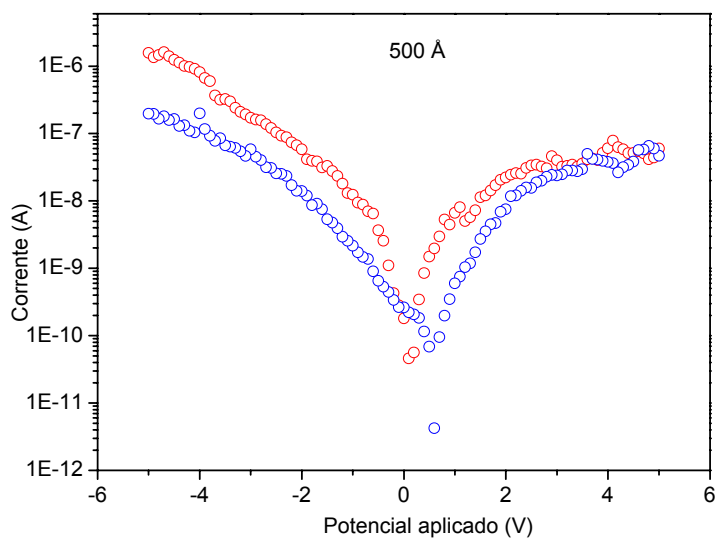
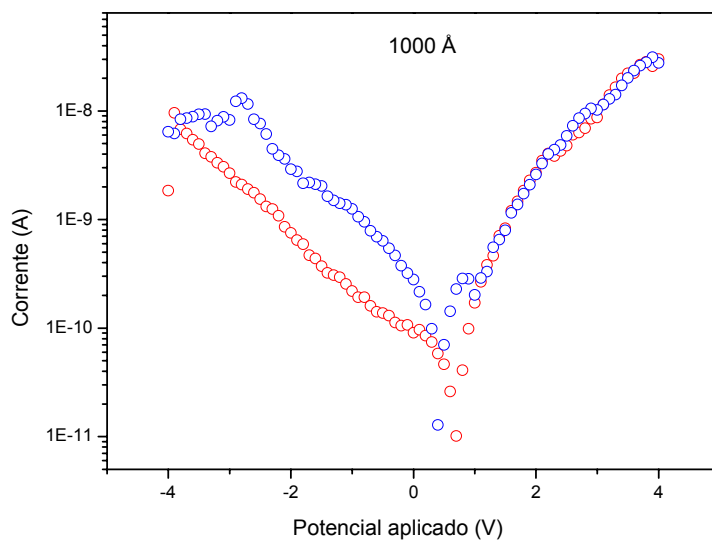


Figura 7.3: Ciclo de subida e descida



**Figura 7.4: Ciclo de subida e descida**



**Figura 7.5: Ciclo de subida e descida**

Das figuras anteriores é possível tirar de imediato duas observações:

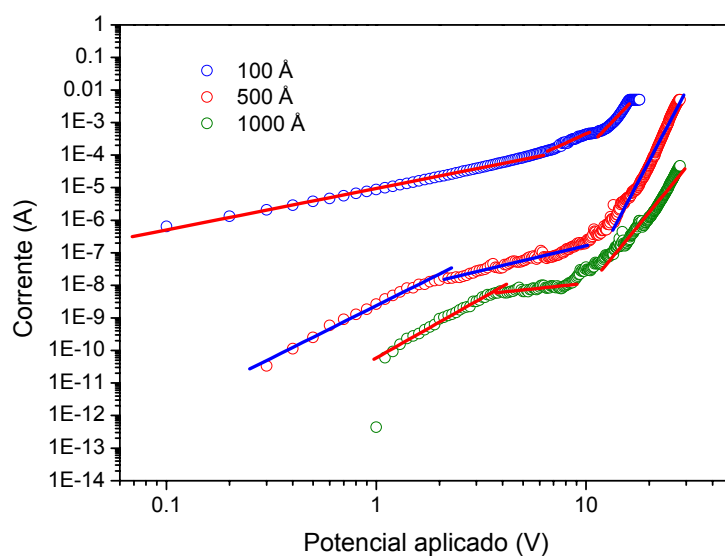
1. Para a amostra com a espessura da camada emissiva de 100 Å, nenhum desvio foi observado em torno de  $V=0$ ;

2. As outras duas amostras mostram claramente um desvio em torno de  $V = 0$ . Existindo mesmo alguma rectificação, em especial para a espessura da camada activa de 500 Å.

As conclusões que se podem tirar destes dados apontam no sentido da existência de acumulação de carga nas interfaces entre os materiais orgânicos e também, eventualmente junto aos eléctrodos. De facto, e se por um lado a não existência de qualquer desvio nos dispositivos com a espessura da camada activa de 100 Å aponta no sentido da acumulação de carga nas interfaces dos materiais orgânicos, por outro lado nos restantes dispositivos o desvio é da ordem de 0.3 V que é o valor teórico esperado para o *built-in* potencial, apontando assim para uma eventual acumulação de carga em pelo menos um dos eléctrodos. Em todo o caso estes processos deverão ser tidos em consideração em futuros desenvolvimentos de dispositivos com este tipo de materiais.

A figura 7.6 (página seguinte) mostra, uma análise mais detalhada da variação da corrente eléctrica com o potencial aplicado e a espessura da camada activa. Como é possível observar, a forma das curvas I-V permite identificar regiões de declives distintos, o que é uma indicação de processos particularmente complexos do transporte de carga. Atendendo ao facto de estarmos a trabalhar sobre curvas I-V de uma estrutura multicamadas não é possível tirar conclusões definitivas sobre a natureza de transporte, uma vez que os modelos anteriormente apresentados só são normalmente válidos para dispositivos de uma única camada. Contudo, se tivermos em consideração que o transporte de carga, a ser controlado pelo *bulk*, estará sempre dependente do material com a menor mobilidade e simultaneamente na sua interface onde existirá uma maior acumulação de carga, o Alq3 apresenta-se como o mais provável material a controlar as características gerais dos dispositivos na medida em que, para altos potenciais aplicados, é típico os altos valores dos declives encontrados em dispositivos de Alq3 monocamada.





**Figura 7.6: Curvas I-V, representação logarítmica.**

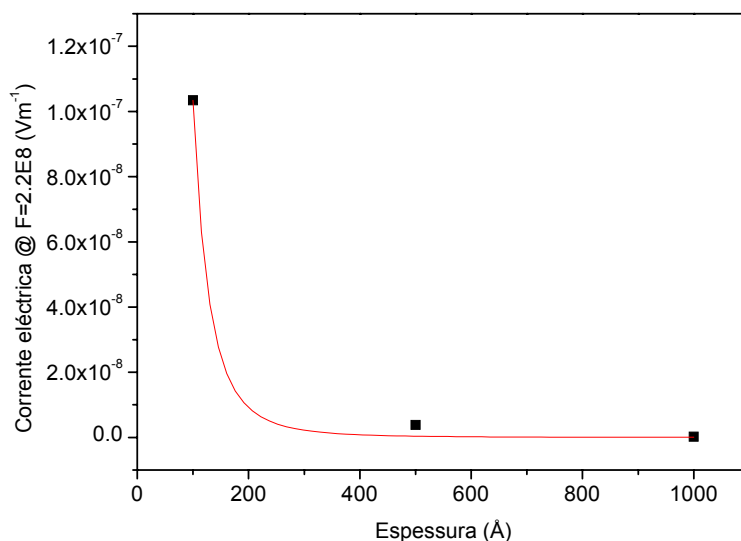
A tabela seguinte sumaria a variação do declive nas três regiões distintas da curva I-V da figura 7.6.

Dispositivo	Declive
Eu_19	1.3
	2.9
	7
Eu_21	3
	1
	12
Eu_18	3
	1
	8

**Tabela 7.2: Declives obtidos através da representação log-log das curvas I-V dos diferentes dispositivos.**

A variação da corrente eléctrica para um campo eléctrico fixo ( $2 \times 10^8 \text{ Vm}^{-1}$ ) em função da espessura da camada activa é mostrada na figura seguinte. A variação de I é do tipo

$I \propto I(F)/d^{3.5}$ , o que numa primeira indicação mostra que a condução eléctrica será do tipo TCLC com uma distribuição exponencial de *traps*.



**Figura 7.7:** Corrente eléctrica para um valor de campo fixo em função da espessura.

Da análise efectuada, é claro que o processo eléctrico nos dispositivos estudados é dominado pelo transporte de carga no *bulk* e não pela injeção de carga através dos eléctrodos. Contudo, e apesar de parecer que o sistema é “governado” pelo Alq3, a variação de espessura da camada emissiva altera claramente a resistência dos dispositivos. Numa tentativa de compreender melhor os processos de transporte da camada emissiva, procedeu-se à análise de um dispositivo exclusivamente construído por um filme de Eu(DBM)<sub>3</sub>phen e cujos resultados serão apresentados mais adiante.

### 7.1.2 Electroluminescência e coordenadas de cor

Para a correcta caracterização da emissão dos OLEDs, foram feitos espectros de electroluminescência dos diferentes dispositivos para diferentes valores de potencial aplicado e, com a ajuda de *software* adequado, determinaram-se as coordenadas de cor referentes a cada potencial e a cada dispositivo, sendo apresentado um diagrama CIE com o “caminho”, indicado por pontos e setas, no sentido dos potenciais crescentes.

A figura 7.8 mostra uma fotografia típica do OLED.

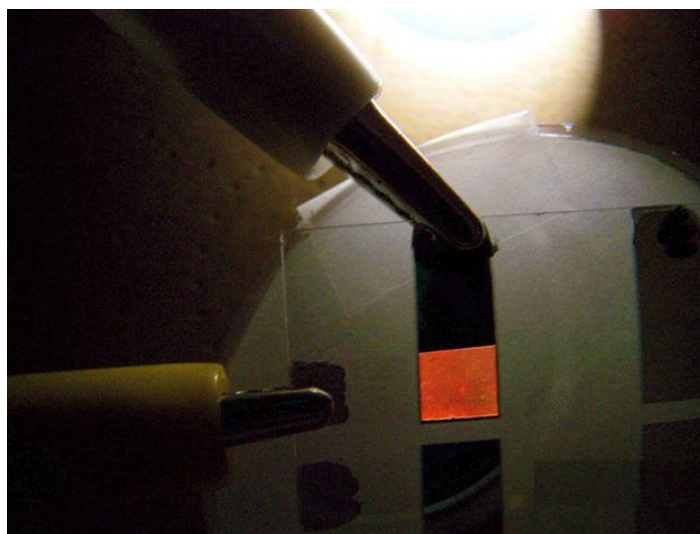


Figura 7.8: Emissão típica do OLED baseado no íon  $\text{Eu}^{3+}$

*Dispositivo com camada activa de  $100\text{\AA}$*

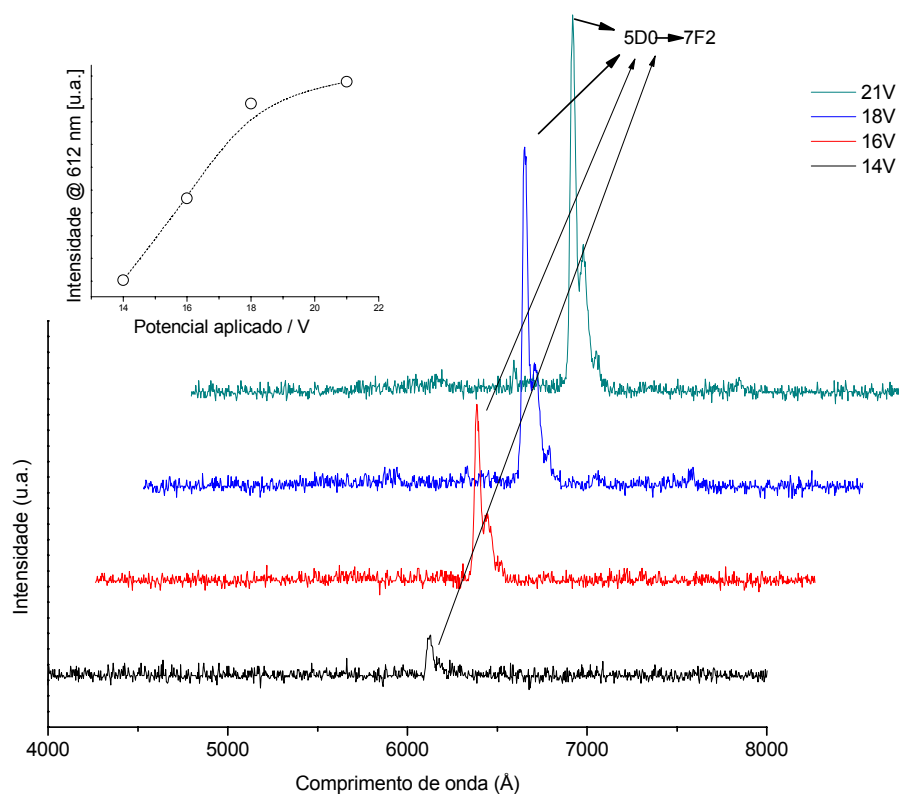


Figura 7.9: Electroluminescência do dispositivo de  $100\text{\AA}$ . Espectros em função do potencial. Gráfico inserido: intensidade correspondente ao pico em função do potencial.

A figura 7.9 apresenta a electroluminescência do dispositivo Eu\_19 para diferentes potenciais (por uma questão de simplificação as diferentes curvas, excepto a primeira, estão deslocadas em  $x$  em  $y$ ). É perfeitamente visível o pico típico do Európio, correspondente à transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  (612 nm). Relativamente às outras transições, a sua fraca intensidade não permite uma correcta identificação e, por esta razão, não estão indicadas. No entanto, a não existência de bandas não características do Európio torna evidente que não há transições radiativas dos estados excitados do ligante central (DBM)<sub>3</sub> para o seu estado fundamental.

Verifica-se também que a intensidade do pico de electroluminescência aumenta com o aumento do potencial e, pelo gráfico inserido no gráfico principal, vê-se que este aumento é praticamente linear.

O dispositivo Eu\_19, apresentando apenas transições características do Európio, apresenta uma elevada pureza de cor como também se constata pelas coordenadas de cor a seguir apresentadas e que se ilustram no diagrama CIE da figura 7.10.

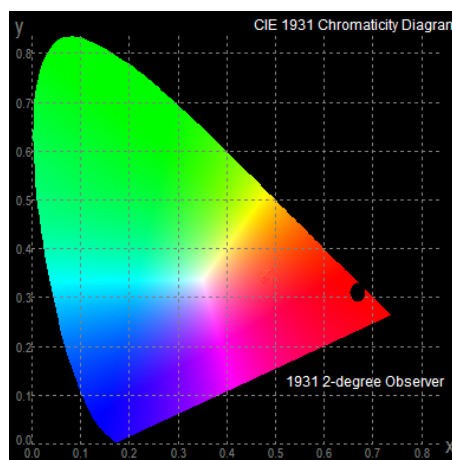
Coordenadas de cor:

14 V, (x,y) = (0,680; 0,319)

16 V, (x,y) = (0,674; 0,321)

18 V, (x,y) = (0,674; 0,325)

21 V, (x,y) = (0,675; 0,324)



**Figura 7.10: Diagrama CIE para o dispositivo Eu\_19. Coordenadas de cor assinaladas a negro.**

*Dispositivo com camada activa de 500Å*

Na figura 7.11 apresenta-se a electroluminescência do dispositivo Eu\_21 para diferentes potenciais. Neste caso, além do pico característico do Európio, o correspondente

à transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  (612 nm), é visível para o potencial mais elevado, uma banda larga de emissão que corresponde a uma transição característica do Alq3. Uma possível explicação é a conhecida maior mobilidade das lacunas [52, 53] que poderá levar a uma acumulação destas junto à interface do complexo de  $Eu^{3+} / Alq3$  que, desta forma, conseguem vencer a barreira recombinando-se no Alq3; outra possibilidade (conjuntamente ou não com a anterior) é a diminuição da barreira naquela interface devido a eventuais defeitos intrínsecos de estrutura que promovam, a partir dos seus níveis de energia interfaciais, o transporte de carga através da interface. Porém, continua a verificar-se uma boa eficiência na emissão do ião  $Eu^{3+}$ , uma vez que não são visíveis bandas não identificadas.

Nestes dispositivos de 500 Å, e para o potencial mais elevado, ainda consegue identificar-se as transições  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  (570 nm) e  $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$  (700 nm) assinaladas na figura.

Tal como no caso anterior, pelo gráfico da intensidade em função do potencial para um comprimento de onda fixo correspondente à emissão principal (612 nm), inserido no espectro de electroluminescência, verifica-se também que a intensidade do pico de electroluminescência aumenta de forma praticamente linear com o aumento do potencial.

A pureza de cor do dispositivo Eu\_21 é afectada pelo aparecimento da banda larga de emissão relativa ao Alq3, como facilmente se constata pela análise da variação do valor das coordenadas de cor com o potencial e pela observação do diagrama CIE da figura 7.12.

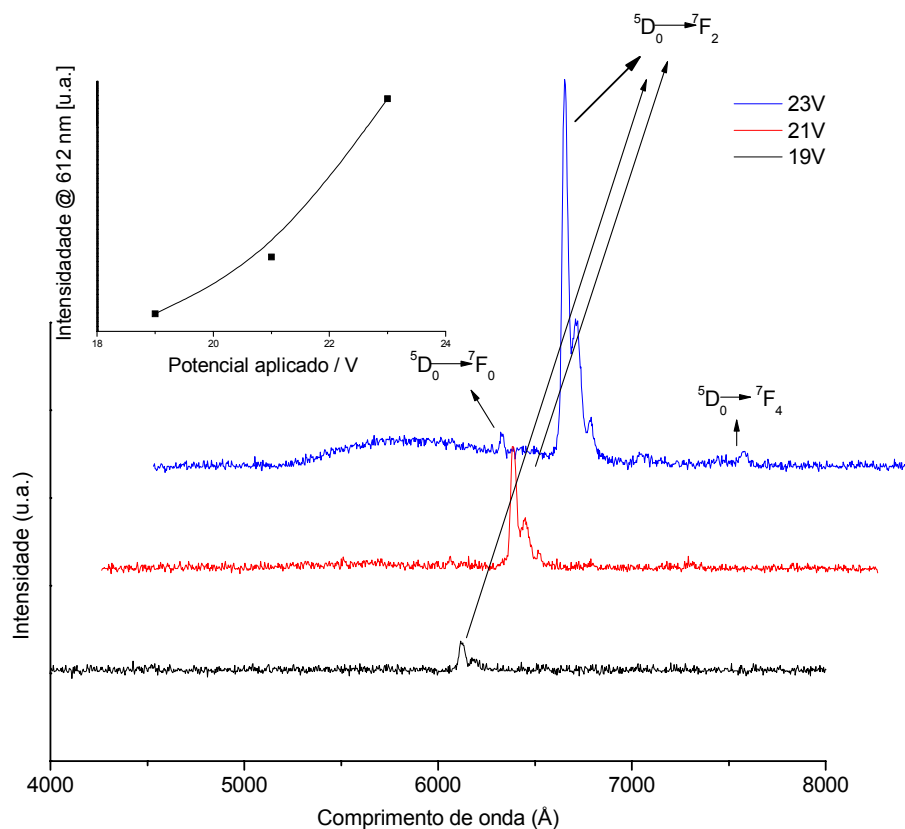


Figura 7.11: Electroluminescência do dispositivo de 500 Å. Espectros em função do potencial. Gráfico inserido: intensidade correspondente ao pico em função do potencial.

Coordenadas de cor:

19 V, (x,y) = (0,686; 0,313)

21 V, (x,y) = (0,640; 0,335)

23 V, (x,y) = (0,511; 0,456)

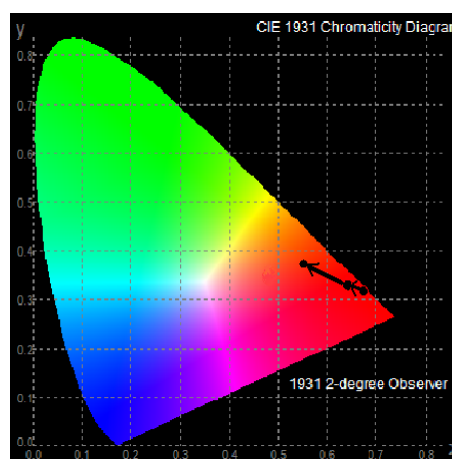


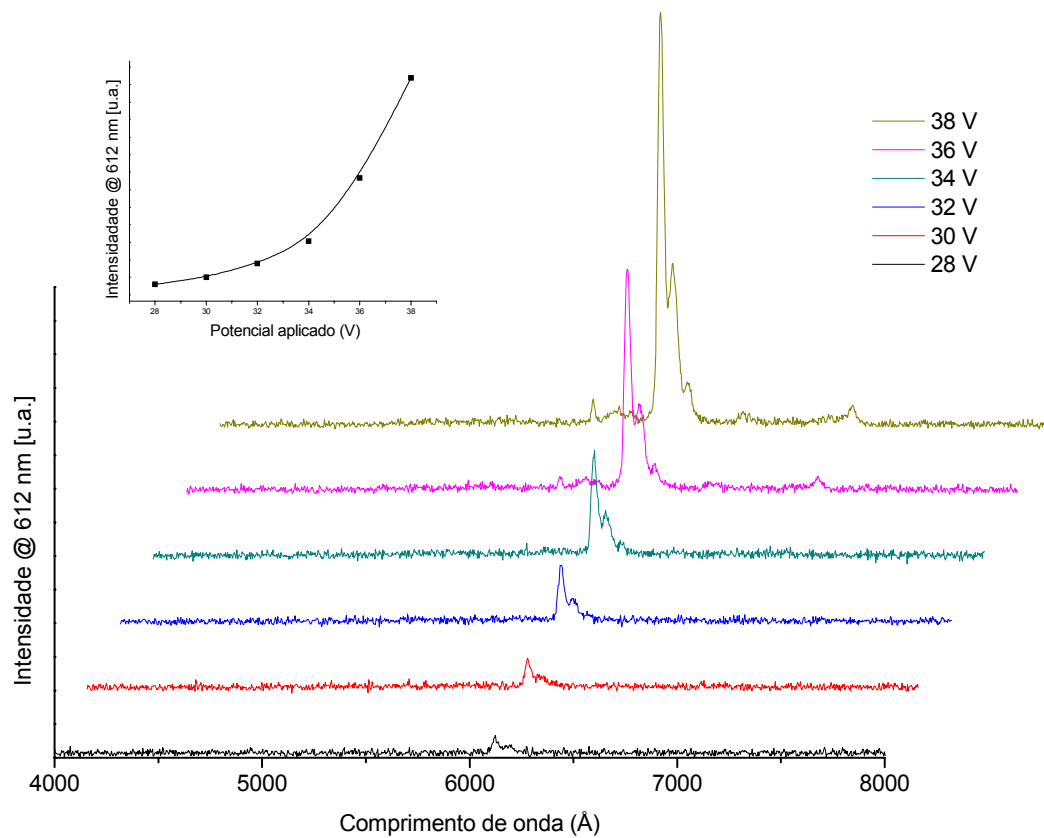
Figura 7.12: Diagrama CIE para o dispositivo Eu\_21. Coordenadas de cor assinaladas a negro.

*Dispositivo com camada activa de 1000Å*

Tal como para os dispositivos anteriores, obteve-se para o dispositivo Eu\_18, espectros de electroluminescência para diferentes potenciais, figura 7.13, e determinaram-se as coordenadas de cor que se apresentam também no diagrama CIE da figura 7.14.

Também neste caso é perfeitamente visível o pico principal de emissão característico do Európio, o correspondente à transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  (612 nm). A não existência de bandas não características do Európio indica, também neste dispositivo, que não há transições radiativas dos estados excitados do ligante central (DBM)<sub>3</sub> para o seu estado fundamental nem do Alq3.

Relativamente à intensidade do pico de electroluminescência verifica-se que, tal como nos casos anteriores, este aumenta com o aumento do potencial e que, neste caso, esse aumento já não é linear. A maior espessura deste dispositivo provoca um maior *driving voltage* (pelo aumento da resistividade) mas também aumenta a densidade de centros emissores. Com o correcto confinamento de carga na camada emissiva o aumento do potencial deverá traduzir-se num aumento significativo da intensidade da electroluminescência e na variação (oposta ao caso anterior) do valor das coordenadas de cor no diagrama CIE (figura 7.14).



**Figura 7.13:** Electroluminescência do dispositivo de 1000 Å. Espectros em função do potencial. Gráfico inserido: intensidade correspondente ao pico em função do potencial.

Coordenadas de cor:

28 V,  $(x,y) = (0,555; 0,373)$

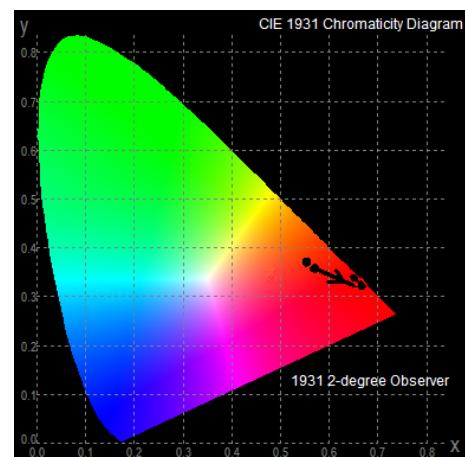
30 V,  $(x,y) = (0,582; 0,367)$

32 V,  $(x,y) = (0,677; 0,322)$

34 V,  $(x,y) = (0,676; 0,323)$

36 V,  $(x,y) = (0,655; 0,342)$

38 V,  $(x,y) = (0,651; 0,337)$



**Figura 7.14:** Diagrama CIE para o dispositivo Eu\_18, com as coordenadas de cor assinaladas a negro.



A análise da figura 7.15 permite concluir que relativamente à electroluminescência, os três dispositivos apresentam um comportamento semelhante. Sendo que se verifica no geral um aumento de intensidade com o aumento da espessura para um potencial aplicado semelhante. No entanto, o *driving voltage* é claramente superior no caso da camada emissiva mais espessa. Contudo, numa primeira aproximação, é importante realçar a similaridade dos espectros obtidos não só entre si (aparte do aparecimento esporádico de alguma emissão do Alq3 no dispositivo Eu\_21 e observado em todos os dispositivos com esta espessura da camada activa), mas também com o espectro de fotoluminescência, indicando que a estrutura utilizada, ITO/TPD/Eu(DBM)<sub>3</sub>phen/Al, é eficiente do ponto de vista operacional para este complexo de Európio.

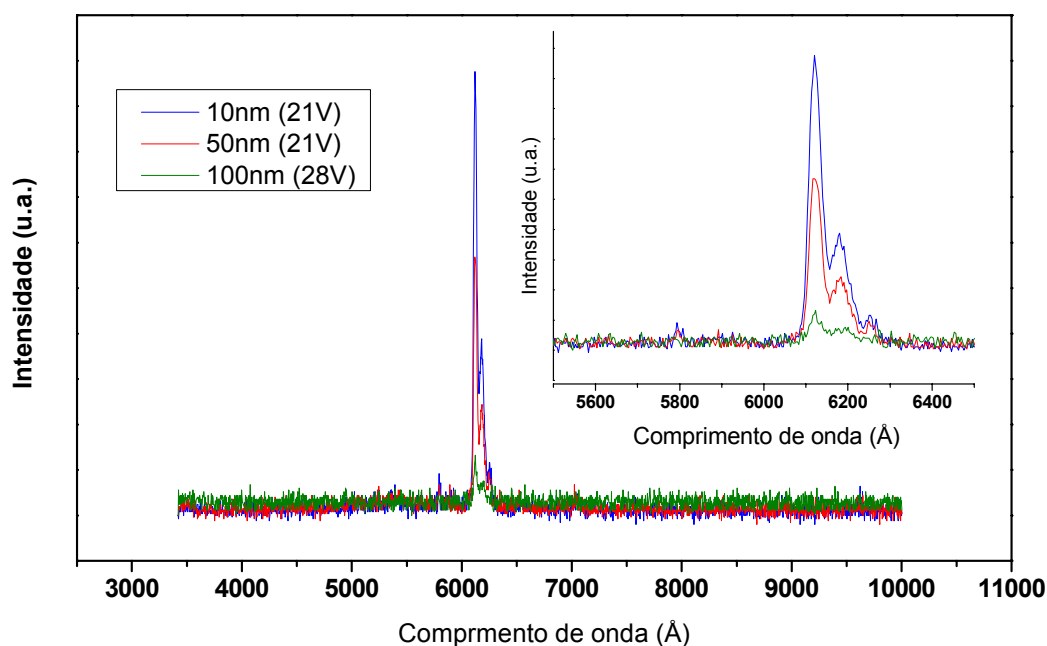


Figura 7.15: Electroluminescência comparativa das três amostras.

A observação do diagrama CIE da figura 7.16, onde estão assinaladas as coordenadas de cor para os diferentes dispositivos aos potenciais assinalados e o respectivo caminho no sentido dos potenciais crescentes, permite, como já era de esperar pela análise feita dos dispositivos, salientar um pequeno desvio da cor observável, relativamente ao comprimento de onda correspondente à transição principal, 612 nm.

$$21 \text{ V, } (x,y) = (0,675; 0,324)$$

$$21 \text{ V, } (x,y) = (0,640; 0,335)$$

$$28 \text{ V, } (x,y) = (0,555; 0,373)$$

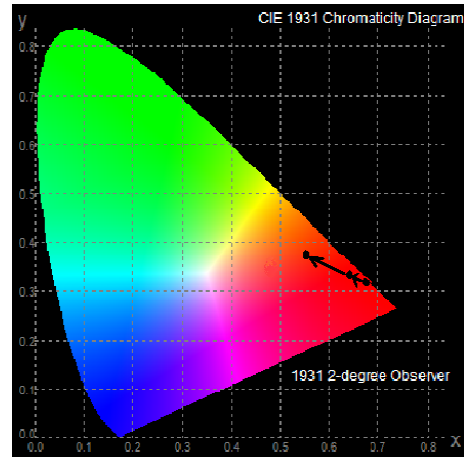


Figura 7.16: Diagrama CIE para os diferentes potenciais.

### 7.1.3 Potência Óptica

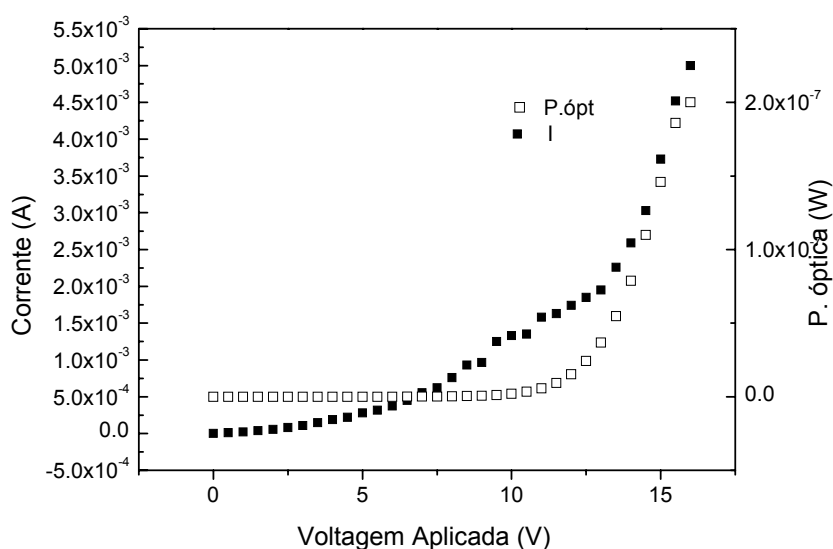
Várias formas possíveis de quantificar a conversão de energia eléctrica em energia óptica foram definidas por Forrest [54]. Possivelmente uma das mais directas é aquela que relaciona a potência eléctrica (dada pelo produto da corrente pelo potencial aplicado) com a potência óptica da luz emitida pelo dispositivo. Esta razão é denominada de *Wall Plug Efficiency* ( $\eta_{ww}$ ) e mede a taxa de conversão entre aquelas duas grandezas. Se representarmos graficamente a potencia óptica vs potencia eléctrica deveremos obter uma função linear cujo declive dará uma indicação directa de  $\eta_{ww}$  de acordo com a relação  $P_{opt} = \eta_{ww} \times P_{ele}$ .

Experimentalmente, mediu-se a potência óptica a partir da emissão do OLED seleccionando para a medida o comprimento de onda a que corresponde o máximo de emissão (todas as medidas foram efectuadas para um comprimento de onda de 612 nm). As curvas  $P_{opt} - I - V$  mostram a correlação entre as grandezas físicas relevantes para a determinação da eficiência. Fazendo o gráfico entre as potencias referidas verifica-se, na maior parte dos casos, que a relação não é perfeitamente linear. Excluiu-se do cálculo a região correspondente a potenciais (potência eléctrica) abaixo do *driving voltage* (por não haver emissão de luz) bem como a região acima de potenciais (potência eléctrica) onde começa a ser visível a saturação indicando que nesta região existe uma parte significativa da potencia eléctrica que não é convertida em potencia óptica apenas devido à saturação dos centros emissores e não da eficiência na transferência de carga (o rendimento medido é

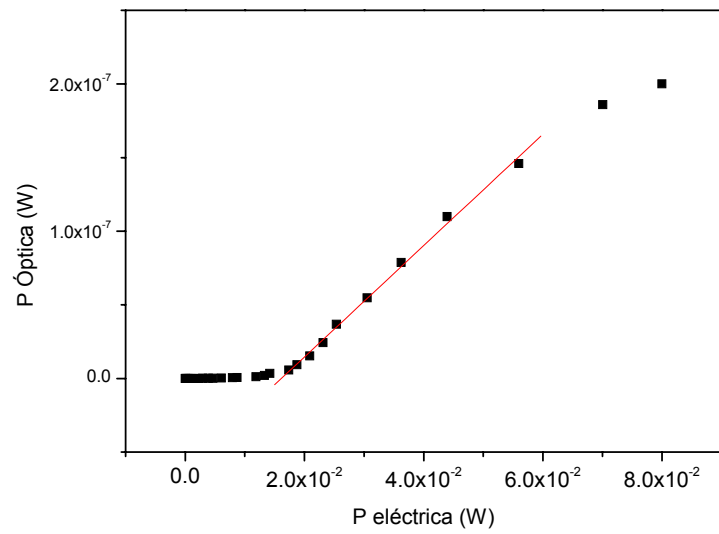
inferior ao real). De notar ainda que esta região de saturação (e obviamente a região abaixo do *driving voltage*) são regiões de potenciais aplicados não utilizadas na normal operação de qualquer dispositivo. Assim, só a região linear dos gráficos da potência óptica em função da potência eléctrica é que tem interesse para determinar o rendimento do dispositivo.

Apresentam-se em seguida, e para cada dispositivo, os gráficos referentes à corrente e à potência óptica em função do potencial aplicado.

*Dispositivo com camada activa de 100Å*

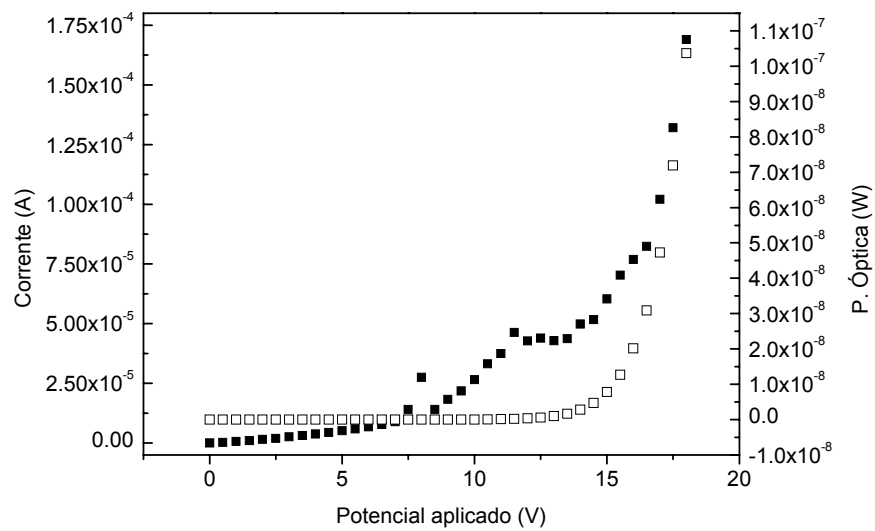


**Figura 7.17: Corrente e potência óptica em função do potencial aplicado.**



**Figura 7.18: Potência óptica em função da potência eléctrica. Determinação do rendimento.**

*Dispositivo com camada activa de  $500\text{\AA}$*



**Figura 7.19: Corrente e potência óptica em função do potencial aplicado.**

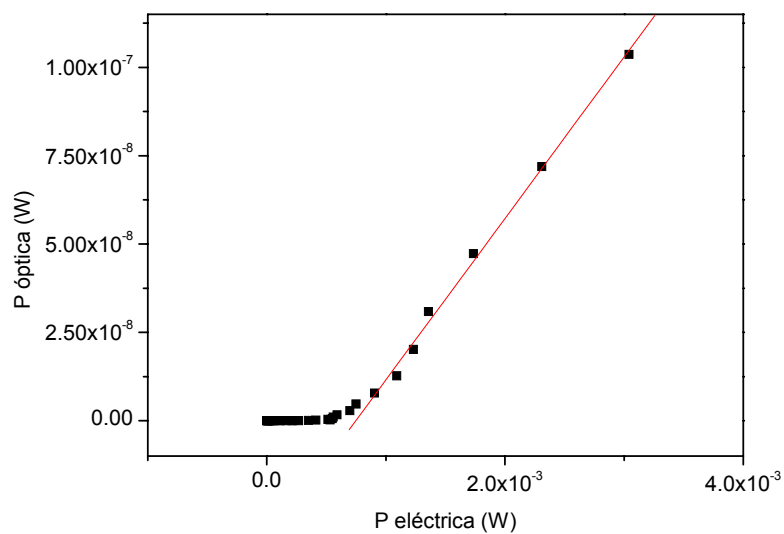


Figura 7.20: Potência óptica em função da potência eléctrica. Determinação do rendimento.

*Dispositivo com camada activa de 1000Å*

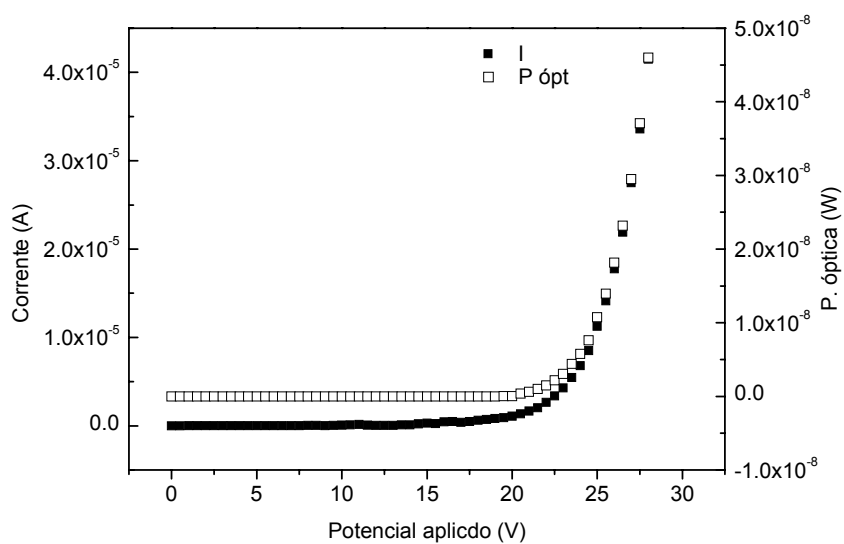
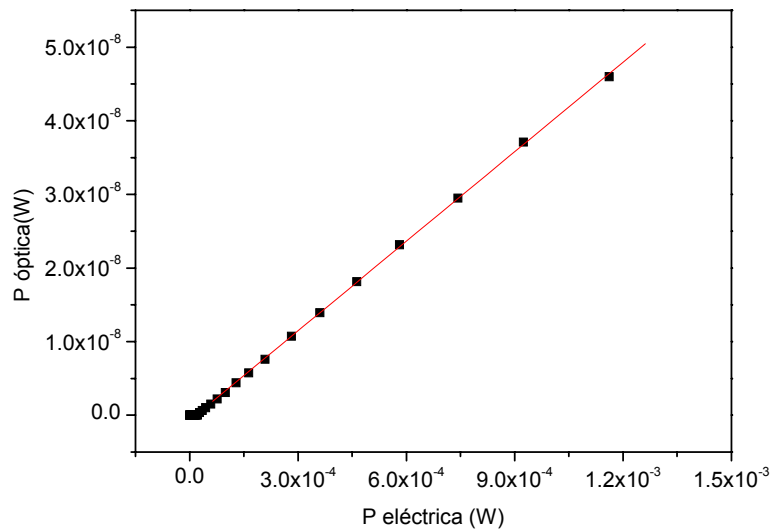


Figura 7.21: Corrente e potência óptica em função do potencial aplicado.



**Figura 7.22: Potência óptica em função da potência eléctrica. Determinação do rendimento.**

Determinaram-se os rendimentos (tabela 7.3) dos diferentes dispositivos pela determinação dos declives das rectas apresentadas a vermelho nos gráficos da potência óptica em função da potência eléctrica.

Dispositivo	Rendimento %
Eu_19	$2.84 \times 10^{-3}$
Eu_21	$4.57 \times 10^{-3}$
Eu_18	$4.05 \times 10^{-3}$

**Tabela 7.3: Rendimentos.**

O menor valor do rendimento para o dispositivo com camada activa menos espessa pode dever-se à saturação dos centros emissores. Os valores semelhantes obtidos para os rendimentos dos dispositivos com espessuras de 500 Å e de 1000 Å parecem indicar que, pelo menos dentro das condições em que estes dispositivos foram operados, a espessura não influencia de forma significativa o rendimento.

## 7.2. O “problema” das interfaces: recombinação adicional de carga na camada de Alq3

Sob certas condições de crescimento, mais especificamente com taxas de evaporação inferiores a  $1 \text{ Ås}^{-1}$  verificou-se, através da análise dos espectros de electroluminescência que os dispositivos apresentavam uma banda larga característica do Alq3, mais intensa que nos casos anteriores em que a taxa de crescimento foi mantida entre 2.5 e  $3 \text{ Ås}^{-1}$ . Este efeito só teve expressão nas amostras com espessuras de 500 e de 1000 Å. Independentemente destes factos, todos os dispositivos de 500 Å, mesmo com uma taxa de evaporação mais elevada, também apresentaram uma pequena banda de Alq3.

Foram construídos dispositivos sob as condições que se apresentam na tabela 7.4.

Nome	TPD		Eu(DBM) <sub>3</sub> phen		Alq3	
	Espessura (Å)	Taxa de crescimento (Å)	Espessura (Å)	Taxa de crescimento (Å)	Espessura (Å)	Taxa de crescimento (Å)
Eu_15	~ 200	~ 2	~ 500	0,6 – 1	~ 500	~ 2
Eu_17	~ 200	~ 2	~ 1000	0,6 – 1	~ 500	~ 2

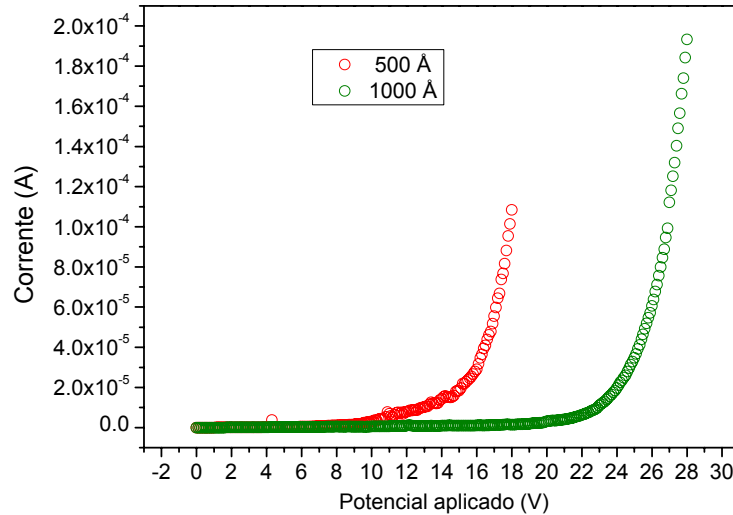
**Tabela 7.4: Quadro resumo das espessuras e taxas de crescimento dos diferentes compostos utilizados para a fabricação dos dispositivos.**

Apresentam-se em seguida as curvas I-V, os espectros de electroluminescência e a potência óptica destes dispositivos de forma a aferir a influência da diminuição da taxa de crescimento e consequente aparecimento da banda do Alq3 no desempenho dos dispositivos.

### 7.2.1. Curvas I-V

A análise das curvas representadas na figura 7.23 indica que estes dispositivos também apresentam o comportamento típico de um “díodo em polarização directa” com um consumo muito baixo de corrente, da ordem dos mA. Também neste caso se verifica

que o aumento da espessura da camada activa é acompanhado por um aumento de resistência e da tensão máxima a que se podem operar os dispositivos.



**Figura 7.23: Curvas I-V características dos dispositivos fabricados.**

A simetria que se verifica na representação semi-logaritmica da curva I-V do dispositivo Eu\_15 também sugere a não existência de qualquer barreira Schottky. A forma em “N “ desta curva sugere, (figura 7.24 – página seguinte) tal como no caso dos primeiros dispositivos, a possível existência de estados de energia de defeitos localizados nas interfaces eléctrodo - semiconductor que propiciam canais adicionais de transporte de carga.

Mantém-se nestes casos as explicações anteriormente dadas relativamente às características I-V dos dispositivos sem a banda de Alq3.



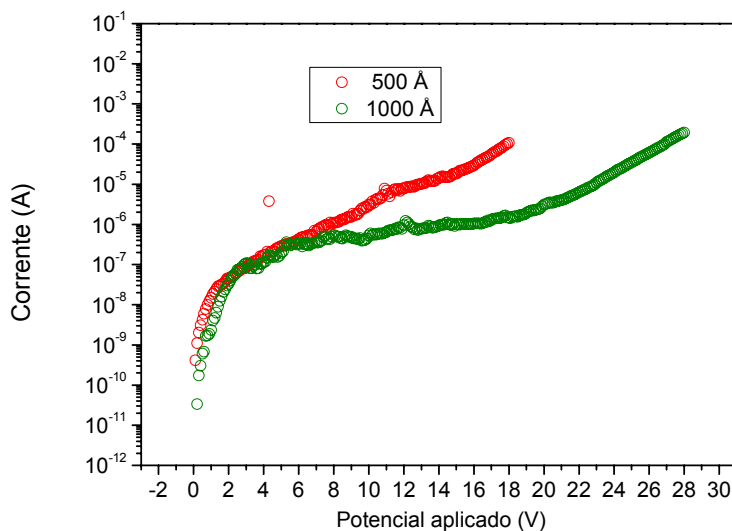


Figura 7.24: Curvas I-V, representação semi-logarítmica.

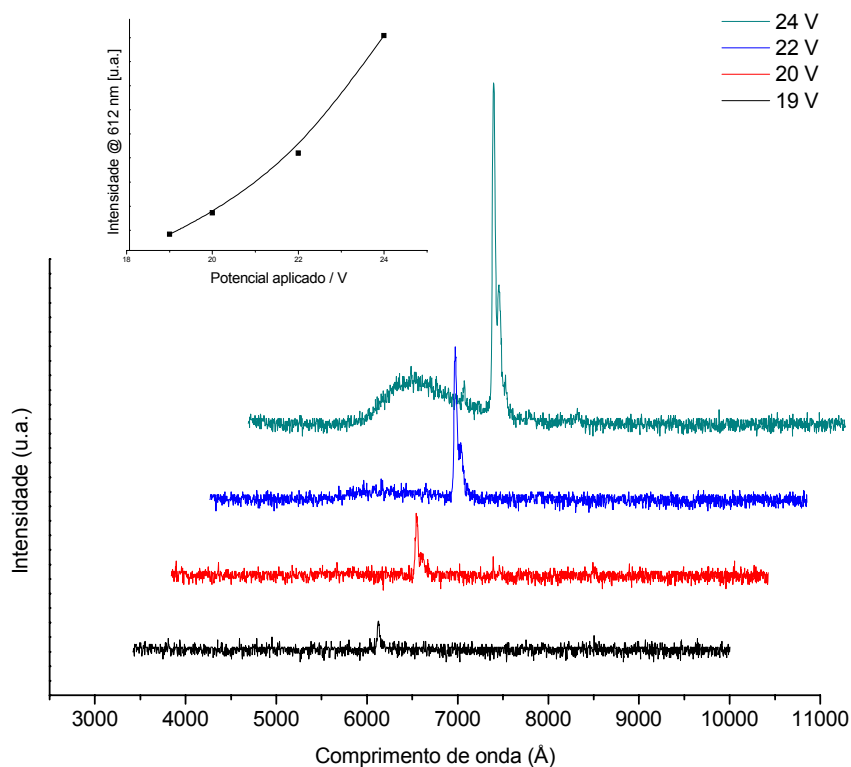
### 7.2.2. Electroluminescência e coordenadas de cor

De forma a poder averiguar a influência da taxa de crescimento no processo de conversão de energia eléctrica em luz realizaram-se para estes dispositivos os espectros de electroluminescência em função do potencial aplicado e determinaram-se para cada espectro as respectivas coordenadas de cor.

#### *Dispositivo com camada activa de 500Å*

A figura 7.25 apresenta a electroluminescência do dispositivo Eu\_15 para diferentes potenciais. São perfeitamente visíveis o pico típico do Európio, correspondente à transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  (612 nm) e, para o potencial mais elevado, a banda larga de emissão característica do Alq3. Parece também claro que não há transições radiativas dos estados excitados do ligante central (DBM)<sub>3</sub> para o seu estado fundamental.

Verifica-se ainda que a intensidade do pico de electroluminescência aumenta com o aumento do potencial de uma forma praticamente linear.



**Figura 7.25:** Electroluminescência do dispositivo de 500 Å. Espectros em função do potencial. Gráfico inserido: intensidade correspondente ao pico da emissão principal do  $\text{Eu}^{3+}$  em função do potencial.

Pela análise das coordenadas de cor representadas no diagrama CIE da figura 7.26, e da forma como evoluem com o aumento do potencial, (setas a negro), é visível que o dispositivo Eu\_15, apresenta uma baixa pureza de cor.

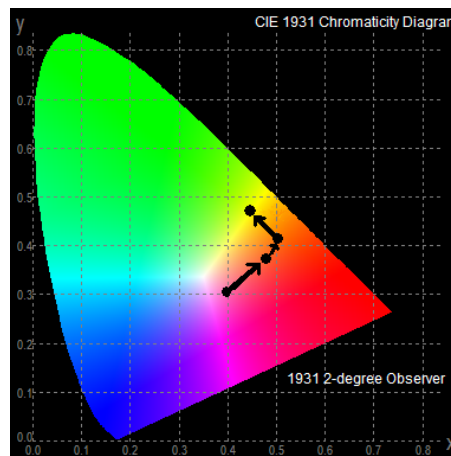
Coordenadas de cor:

19 V, (x,y) = (0,395; 0,306)

20 V, (x,y) = (0,475; 0,373)

22 V, (x,y) = (0,505; 0,410)

24 V, (x,y) = (0,430; 0,494)



**Figura 7.26: Diagrama CIE para o dispositivo Eu\_15, com as coordenadas de cor assinaladas a negro.**

*Dispositivo com camada activa de 1000 Å*

Os espectros de electroluminescência em função do potencial aplicado representados na figura 7.27 e as coordenadas de cor assinaladas no diagrama CIE da figura 7.28 mostram que o dispositivo Eu\_17 apresenta um comportamento em tudo semelhante ao do dispositivo Eu\_15. Isto mesmo é comprovado na figura 7.30 onde se representam dois espectros com intensidades da mesma ordem de grandeza, (a potenciais diferentes porque a amostra Eu\_17, por ser mais espessa, é mais resistiva do que a Eu\_15).

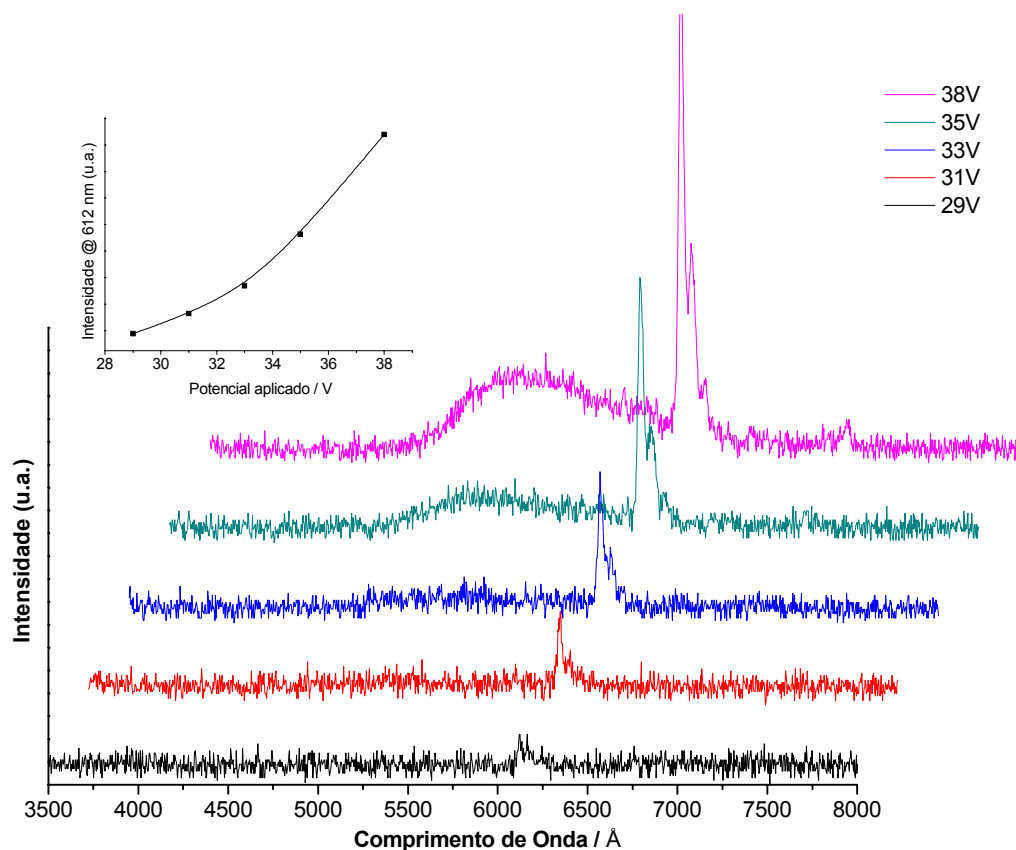


Figura 7.27: Electroluminescência do dispositivo de 500 Å. Espectros em função do potencial. Gráfico inserido: intensidade correspondente ao pico da emissão principal do  $\text{Eu}^{3+}$  em função do potencial.

Coordenadas de cor

29V (0.392,0.398)

31V (0.386,0.427)

33V (0.453,0.439)

35V (0.420,0.469)

38V (0.409,0.499)

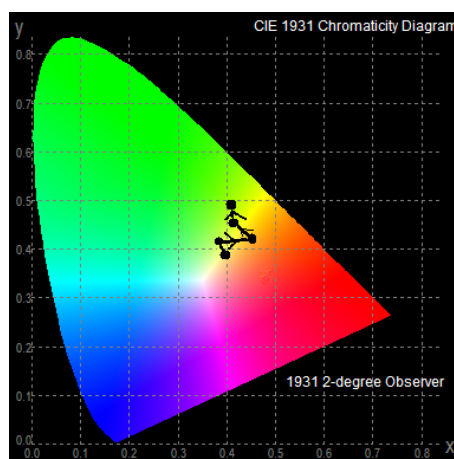
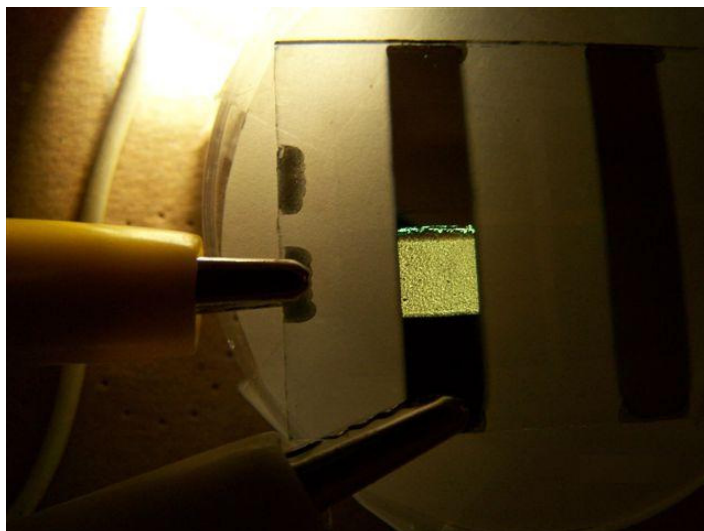
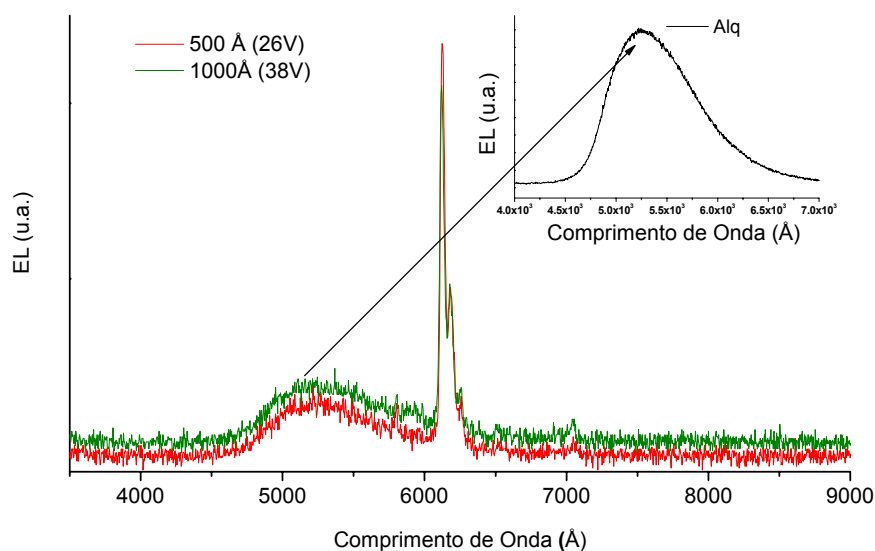


Figura 7.28: Diagrama CIE para o dispositivo Eu\_17, com as coordenadas de cor assinaladas a negro.

Como é possível verificar pelo diagrama de cores anterior, numa situação limite o dispositivo apresenta uma emissão com uma forte componente verde como se pode ver na fotografia seguinte.



**Figura 7.29:** Emissão de um dispositivo de 1000 Å com uma forte componente verde (devida a recombinações no Alq3).



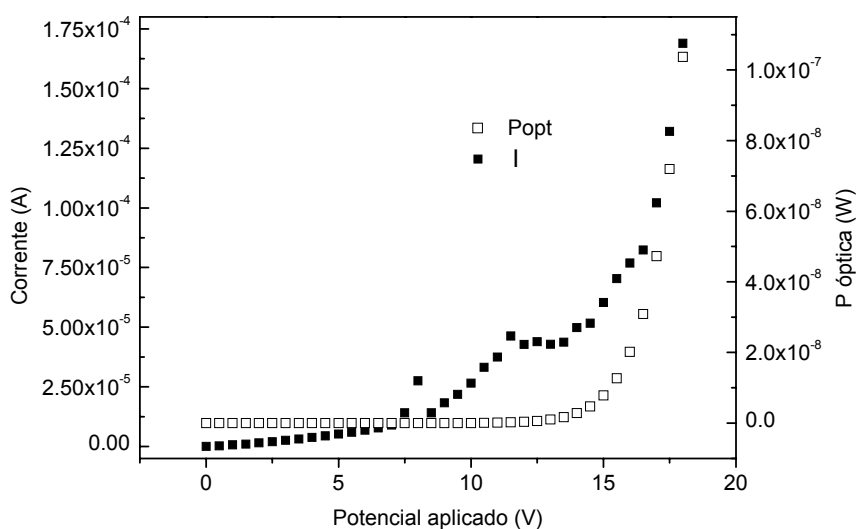
**Figura 7.30:** Electroluminescência comparativa dos dois dispositivos com a banda característica do Alq3.

Inserida na figura é mostrada uma banda de electroluminescência de um dispositivo ITO/Alq3/Al (Alq3 com uma espessura de 500Å) e que serve de comparação com os resultados obtidos na estrutura tricamada com o complexo de Európio

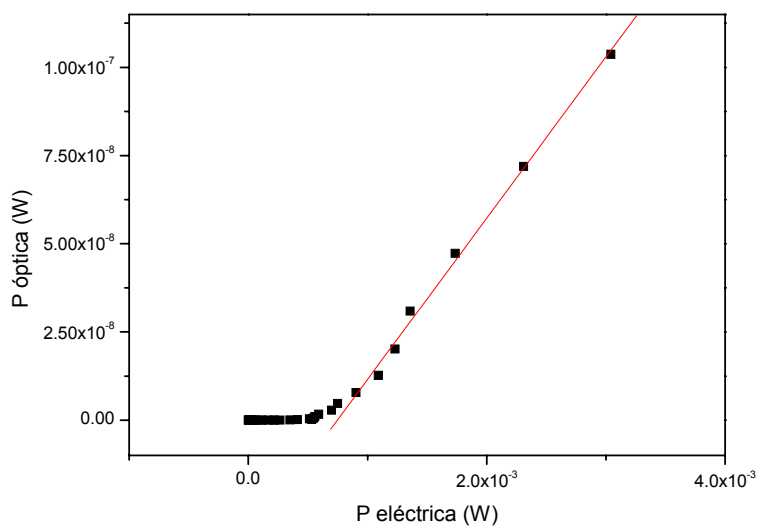
### 7.2.3 Potência Óptica

Tal como para os primeiros dispositivos, mediu-se a potencia óptica dos dispositivos Eu\_15 e Eu\_17 seleccionando o comprimento de onda correspondente ao pico principal de emissão do  $\text{Eu}^{3+}$  de forma a poder quantificar a conversão de energia eléctrica em energia óptica nesse comprimento de onda e assim poder fazer uma comparação (através da determinação do rendimento –  $\eta_{\text{ww}}$ ), deste processo quando a camada activa dos dispositivos é crescida com diferentes taxas de evaporação.

*Dispositivo com camada activa de 500Å*

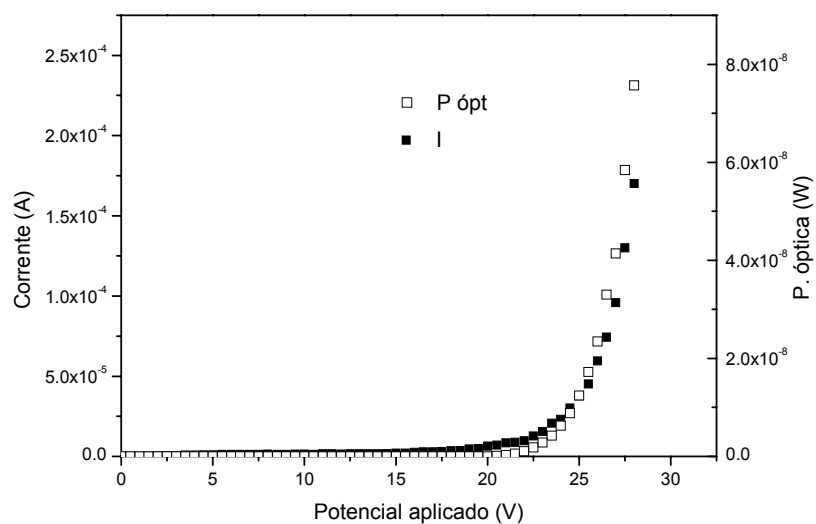


**Figura 7.31: Corrente e potência óptica em função do potencial aplicado.**

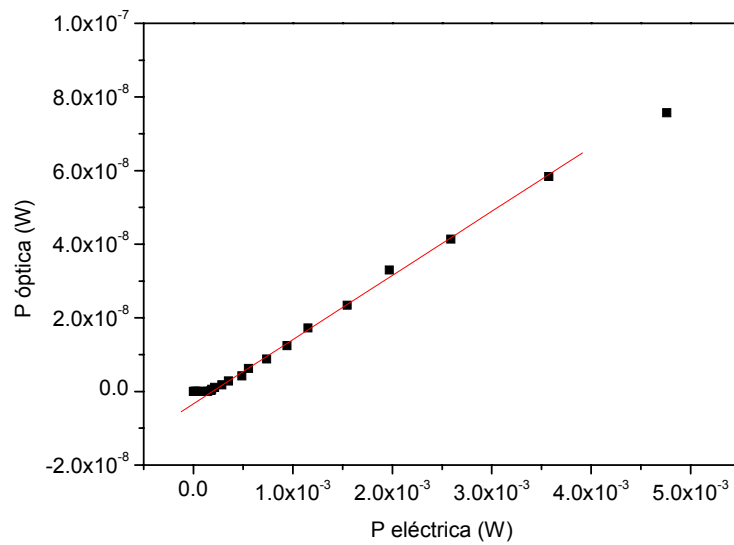


**Figura 7.32: Potência óptica em função da potência eléctrica. Determinação do rendimento.**

*Dispositivo com camada activa de  $1000\text{\AA}$*



**Figura 7.33: Corrente e potência óptica em função do potencial aplicado.**



**Figura 7.34: Potência óptica em função da potência eléctrica. Determinação do rendimento.**

Dispositivo	Rendimento
Eu_15	$4.57 \times 10^{-3}$
Eu_17	$1.74 \times 10^{-3}$

**Tabela 7.5: Rendimento. Dispositivos em que é visível a banda do Alq3.**

A tabela seguinte mostra a comparação do rendimento obtido nos dois grupos de dispositivos (com e sem emissão de Alq3) bem como a sua variação com a espessura da camada activa.

Dispositivos em que não é visível a banda de Alq3		Dispositivos em que é visível a banda de Alq3	
Dispositivo	Rendimento	Dispositivo	Rendimento
Eu_19	$2.84 \times 10^{-3}$	<b>(1)</b>	<b>(1)</b>
Eu_21 <b>(2)</b>	$4.57 \times 10^{-3}$	Eu_15	$4.57 \times 10^{-3}$
Eu_18	$4.05 \times 10^{-3}$	Eu_17	$1.74 \times 10^{-3}$

**Tabela 7.6: Quadro resumo dos rendimentos dos diferentes dispositivos.**

**(1)** Nenhum dispositivo de 100 Å de espessura da camada activa apresentou a banda característica do Alq3

**(2)** É visível uma pequena banda característica de Alq3 para os potenciais mais elevados com pequena intensidade.



As figuras seguintes mostram em fotografia a emissão do OLED em função do potencial aplicado onde é visível no mesmo dispositivo a mudança de cor com o início da emissão verde do Alq3.

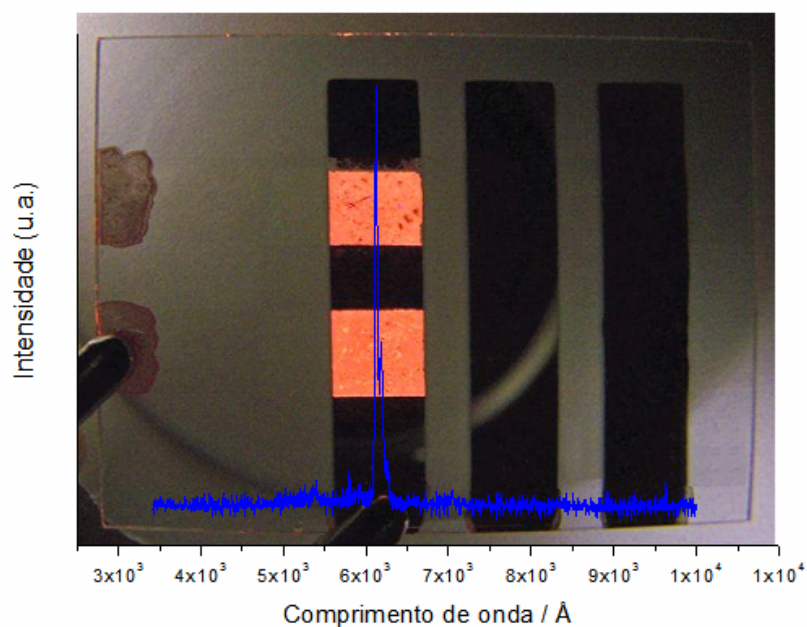


Figura 7.35: Dispositivo onde só é visível a emissão do  $\text{Eu}^{3+}$  (Eu\_15, 20 V)

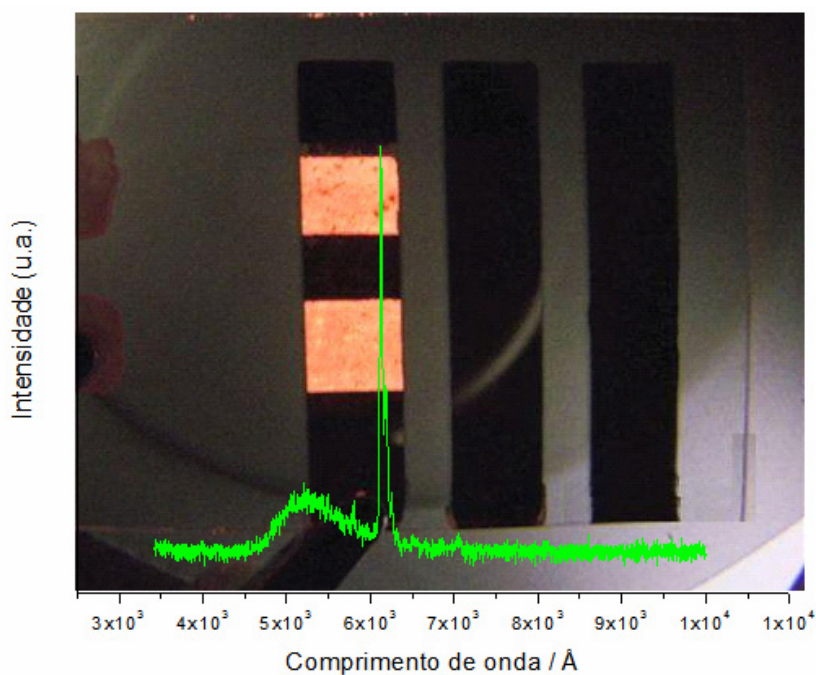


Figura 7.36: Dispositivo onde são visíveis a emissão do  $\text{Eu}^{3+}$  bem como a banda do Alq3 (Eu\_15, 22 V)

Independentemente das condições de crescimento, nenhum dispositivo com espessura de 100 Å apresentou a banda característica do Alq3. Estes dispositivos são mais condutores que os de 500 e 1000 Å e atingem mais rapidamente o limite de corrente, estabelecido de forma a que o dispositivo não entre em ruptura (5 mA), a potenciais mais baixos, sendo, muito provavelmente, esta a razão do não aparecimento da referida banda nos dispositivos em que a taxa de evaporação foi mais baixa. Apesar disto, o facto de a camada emissiva ser relativamente fina deverá implicar uma menor densidade de centros emissores, e embora o confinamento de carga seja claramente observado, o rendimento da electroluminescência é mais baixo. Contudo, esta espessura para a camada activa apresenta, em todas as situações, uma maior “pureza de cor”, apenas observada em alguns dispositivos onde a espessura da camada emissiva é de 1000 Å mas que não é sempre reprodutível.

No caso dos dispositivos de 500 Å, a eficiência apresenta os mesmos valores em ambas as situações. Recordando que a potência óptica é medida a um comprimento de onda fixo, igual ao comprimento de onda da emissão característica do pico principal do  $\text{Eu}^{3+}$ . Tal facto não é de estranhar sendo no entanto indicativo de que haverá uma acumulação de portadores de carga na camada activa, de tal forma que uma certa quantidade de lacunas possa passar para o Alq3 (dispositivo Eu\_15) mantendo-se relativamente constante o número de recombinações radiativas na camada activa. Paralelamente, poderá também haver uma saturação dos centros emissores do  $\text{Eu}^{3+}$  e o excesso de carga, neste caso de lacunas, passar para o Alq3 originando a sua emissão característica. A mais fraca banda do Alq3 nos dispositivos em que a taxa de crescimento foi mantida entre 2.5 e 3 Å s<sup>-1</sup> faz supor que nestes casos existe um melhor confinamento de carga na camada activa formada pelo complexo de Európio, isto é a barreira de potencial para as lacunas é uma barreira mais efectiva (figura 5.4), e que nas condições de crescimento dos dispositivos Eu\_15 e Eu\_17, em que a taxa de evaporação foi mais lenta, entre 0.6 e 1 Å s<sup>-1</sup>, poderá ocorrer a formação de níveis adicionais de energia (figura 7.37) que permitem uma diminuição da barreira de potencial para lacunas na junção entre o complexo  $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}$  e o transportador de electrões, o Alq3, permitindo, desta forma, que as lacunas passem para o Alq3 e aí se recombinarem radiativamente com electrões injectados pelo cátodo dando origem à emissão verde observada que é típica do Alq3.

Provavelmente, aqueles níveis interfaciais de energia (figura 7.37) são resultado do processo de evaporação da camada activa que poderá proporcionar o aparecimento de defeitos intrínsecos electricamente activos. A hipótese de haver um acréscimo de níveis de energia no Alq<sub>3</sub> que possam ter um papel activo na recombinação neste material é igualmente possível.

Nos dispositivos em que a camada activa tem uma espessura de 1000 Å, quando as taxas de crescimento ficam compreendidas entre 0.6 e 1 Ås<sup>-1</sup>, além do aparecimento da banda característica da emissão do Alq<sub>3</sub>, o que terá as mesmas explicações que no caso anterior, também se verifica uma diminuição do rendimento (~2,5 vezes). Este facto parece excluir a possibilidade de haver uma saturação dos centros emissores nestes dispositivos (1000 Å) dentro das condições de trabalho em que foram operados (potenciais até 30 V), pois uma diminuição do valor do rendimento comparativamente (nas mesmas condições) ao valor encontrado no grupo de dispositivos com esta espessura da camada activa mas sem emissão do Alq<sub>3</sub>, indica uma diminuição de recombinações radiativas no comprimento de onda em que ela é medida. Na verdade, com a diminuição do confinamento de carga na camada emissiva (ou seja com a passagem de lacunas e posterior recombinação radiativa com electrões no Alq<sub>3</sub>) a densidade de carga “disponível” para a recombinação radiativa no ião Eu<sup>3+</sup> é claramente reduzida.

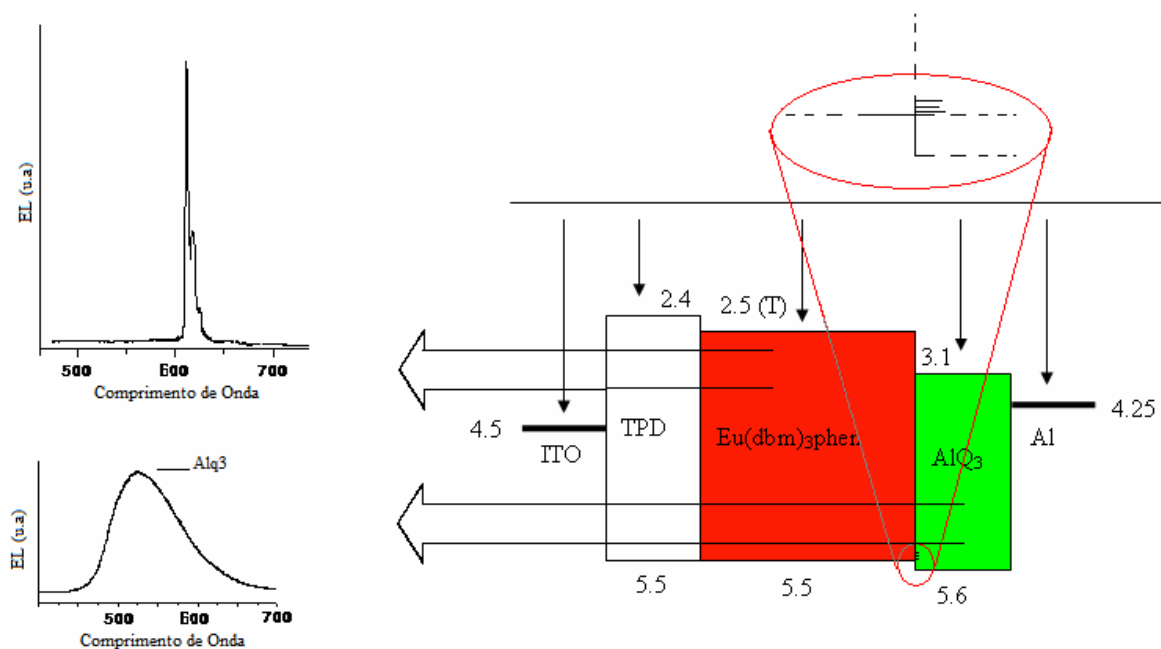


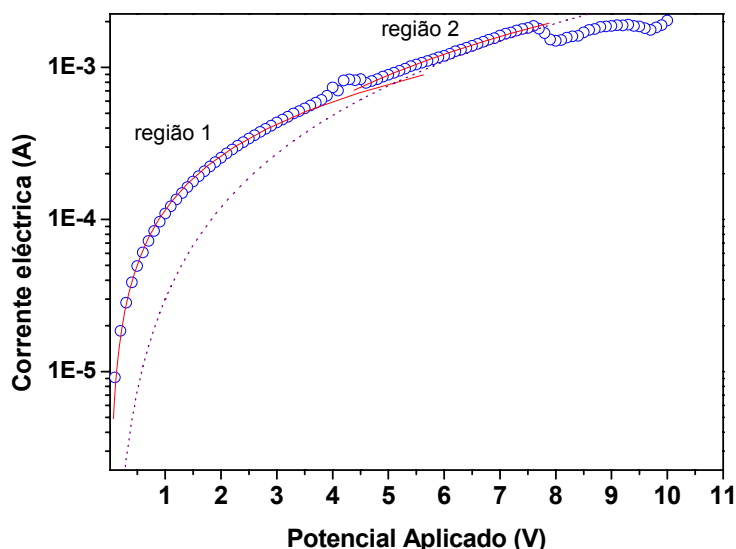
Figura 7.37: Ilustração das zonas em que ocorre recombinação radiativa e, em realce, dos possíveis níveis adicionais de energia.

### 7.3. Dispositivo monocamada de $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}$

Com vista a obter informação adicional do complexo de Európio utilizado neste trabalho foi construído um conjunto dispositivos ITO/ $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}$ /Al. A espessura do semiconductor foi na ordem de 1000 Å com taxas de evaporação médias de 2 – 3 Ås<sup>-1</sup> e apenas para aquela espessura foi possível extrair informação útil. Para espessuras inferiores a resposta eléctrica dos dispositivos foi totalmente instável predominando altas correntes eléctricas que rapidamente tendiam a degradar o dispositivo. A primeira conclusão a tirar deste facto é de que a matriz orgânica da esfera de coordenação do ião  $\text{Eu}^{3+}$  é extremamente condutora mas facilmente degradada por acção do campo eléctrico. Nestas condições não é observável qualquer electroluminescência uma vez que a carga eléctrica passa pelo material através dos ligandos orgânicos e, sem a presença dos materiais orgânicos ETL e HTL, não há confinamento de carga na camada emissiva nem consequente recombinação radiativa. Paralelamente, foram também efectuadas medidas AC de forma a analisar, via frequência de relaxação, a uniformidade das propriedades eléctricas entre os dispositivos.

#### 7.3.1. Medidas I-V

Uma curva I-V típica de um dispositivo ITO/ $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}$ /Al é apresentada na figura 7.38. Como é possível observar, o processo de transporte de carga parece, numa primeira análise, ser do tipo SCLC – *trap free* ou *shallow trap* devido à dependência aproximadamente quadrática para potenciais acima de cerca de 6 V (região 2). A distinção entre os dois tipos de transporte não é no momento viável na medida em que não é possível obter o valor da mobilidade deste complexo orgânico e nem o mesmo é encontrado na literatura. Na figura é igualmente apresentado o melhor ajuste possível ao modelo de Poole-Frenkel, onde se observa claramente o desvio a mais baixos potenciais. Os parâmetros obtidos por este ajuste revelam uma muito baixa mobilidade ( $\mu = 2 \times 10^{-9}$  V.s.cm<sup>-2</sup>) e um valor para o factor  $\beta$  igual a  $10^{-4}$  (cmV<sup>-1</sup>)<sup>1/2</sup>. Este valor de  $\beta$  não é anormal em materiais orgânicos mas o valor de mobilidade parece ser relativamente baixo. Em todo o caso, o modelo SCLC parece ser o que melhor ajusta em toda a região de potenciais aplicados.



**Figura 7.38:** Curva I-V típica de um dispositivo ITO/Eu(DBM)<sub>3</sub>phen/Al. Linha a cheio: melhor ajuste ao modelo SCLC; linha a tracejado: melhor ajuste ao modelo Poole-Frenkel. Na região 1,  $I \approx V$  e na região 2,  $I \approx V^2$ .

Por outro lado, as curvas I-V não apresentam nenhuma dependência em função do tempo de aquisição nem apresentam assimetria em relação a  $V = 0$ . Infelizmente, e dado o facto de a corrente eléctrica ser substancialmente elevada (para o mesmo valor de campo eléctrico), os dispositivos entram facilmente em disrupção para campos eléctricos superiores a  $10^7 \text{ Vm}^{-1}$  invalidando a possibilidade de efectuar medidas numa mais alta região de campo de forma a verificar o eventual aumento do declive da curva I-V. Desta forma, a região em estudo fica limitada a uma escala de potencial relativamente pequena mas, ainda assim, susceptível de fornecer algumas indicações sobre o processo de transporte de carga. Da mesma forma que o observado nos dispositivos electroluminescentes, as curvas I-V apresentam uma dependência com a espessura, indicando que o processo é igualmente *bulk limited* e não *injection limited*.

De forma a se obter informação adicional relativamente à distribuição de defeitos electricamente activos no material e assim obter informações adicionais acerca dos processos de condução eléctrica, é possível extrair o perfil da densidade de estados em torno do nível de Fermi ( $E_F$ ) a partir das curvas I-V.

Vários autores procuraram extrair a densidade de estados a partir das curvas I-V, propondo diferentes métodos para o conseguirem [55 -59]

O método passo a passo (*step-by-step method*) foi proposto por den Bower [55] em 1981. Segundo este autor, a densidade de estados próximos do nível de Fermi pode ser determinada através da expressão:

$$N_t(E_F - E) = \frac{\varepsilon \cdot (V_2 - V_1)}{L^2 \cdot k_B \cdot T \cdot \ln\left(\frac{I_2 \cdot V_1}{I_1 \cdot V_2}\right)} \quad (7.1)$$

onde o incremento de energia a partir do nível de Fermi é dado por:

$$E_F - E = \frac{k_B \cdot T}{q} \cdot \ln\left(\frac{I_2 \cdot V_1}{I_1 \cdot V_2}\right) \quad (7.2)$$

Neste método, partindo dos pares  $(I, V)$ , a densidade de estados é calculada em função de  $E_F - E$  (figura 7.39).

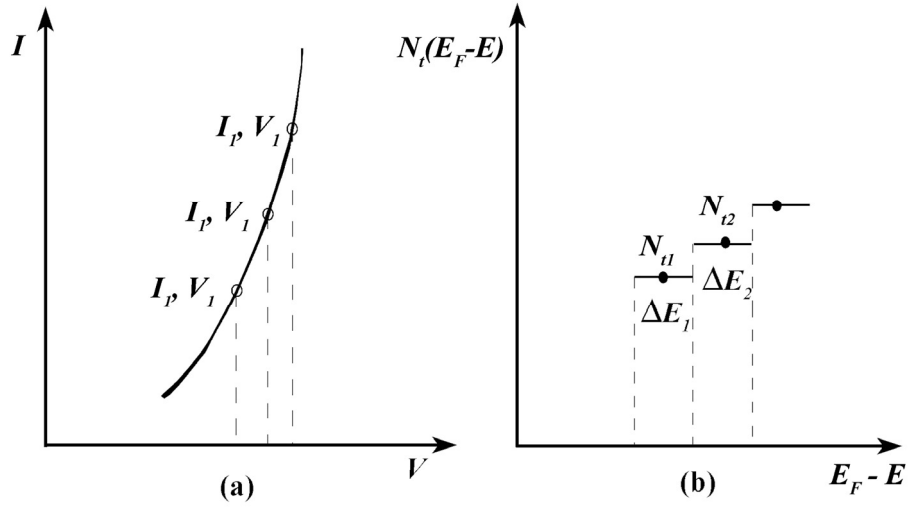


Figura 7.39: (a) curva  $I$ - $V$  genérica e (b) diagrama exemplificativo do método passo-a-passo.

Weisfield [57] deduziu explicitamente a densidade de estados a partir das curvas  $I$ - $V$ , chegando às expressões:

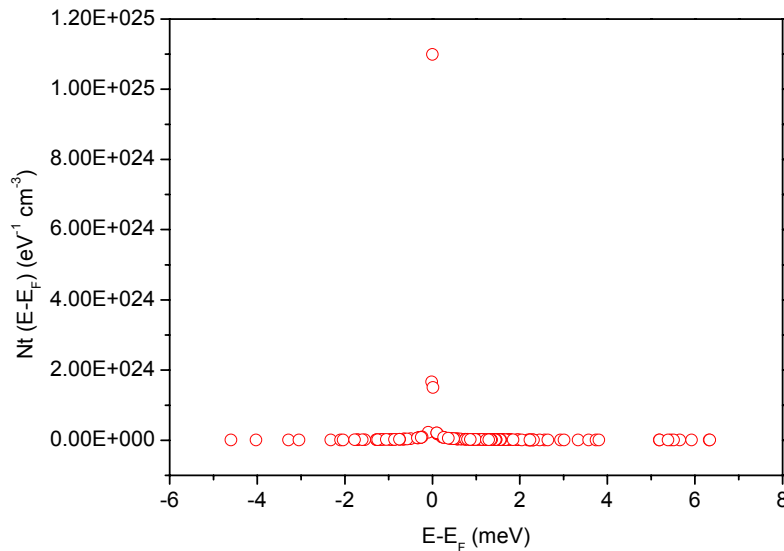
$$N_t(E + \Delta E) = \frac{\varepsilon \cdot V}{q \cdot L^2 \cdot k_B \cdot T} \cdot \left[ \alpha \cdot (2 - \alpha) + \frac{\gamma - \beta \cdot (3 - 2\alpha)}{1 - \alpha + \frac{\beta}{2 - \alpha}} \right] \quad (7.3)$$

$$\Delta E = k_B \cdot T \cdot \ln \left[ \frac{I/I_\Omega}{2 - \alpha} \right] \quad (7.4)$$

onde  $I_\Omega = \frac{A_d \cdot \sigma \cdot V}{T}$ ,  $\alpha = A_d \cdot \frac{d(\ln(V))}{d(\ln(I))}$ ,  $\beta = A_d^2 \cdot \frac{d^2(\ln(V))}{d(\ln(I))^2}$  e  $\gamma = A_d^3 \cdot \frac{d^3(\ln(V))}{d(\ln(I))^3}$ .  $\sigma$  é a condutividade no regime óhmico e  $L$  a espessura do dispositivo. Este método é extremamente sensível ao ruído por incluir a segunda e terceira derivadas de  $I(V)$ .

Outros autores propuseram variações destes dois métodos, embora do ponto de vista prático os resultados não sejam muito diferentes. Numa primeira aproximação podemos usar o método de den Bower que aliado à simplicidade é mais eficiente em situações nas quais o ruído é elevado (o nosso caso), embora a precisão do método proposto por Weisfield seja maior.

Aplicando o método *setp by setp* às curvas I-V dos dispositivos monocamada de Eu(DBM)<sub>3</sub>phen obtemos a distribuição de densidade de estados junto ao nível de Fermi que se apresenta na figura 7.40.

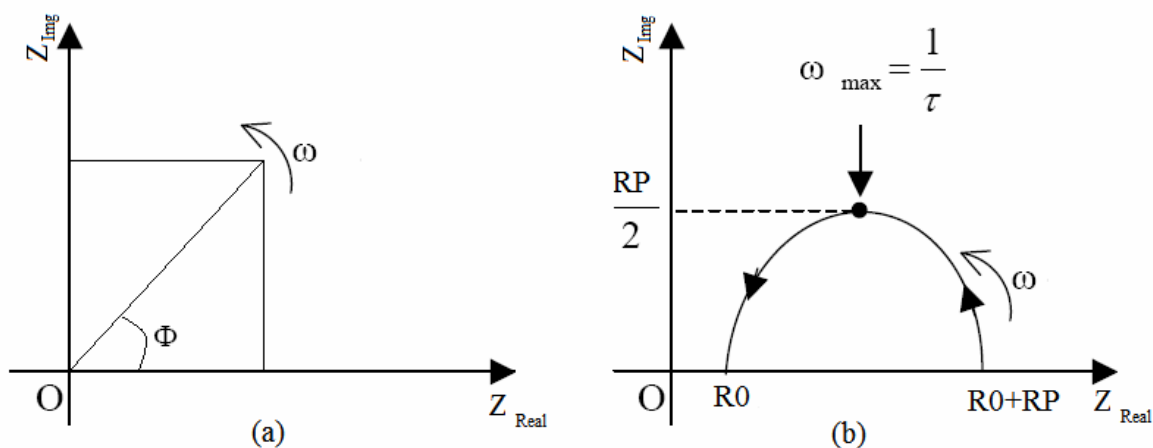


**Figura 7.40: Densidade de estados junto ao nível de Fermi**

De acordo com a figura anterior é notória a distribuição exponencial de níveis de energia em torno do nível de Fermi bem como o facto de termos numa pequena região de energias acima e abaixo desse nível uma alta densidade de estados ( $10^{25} \text{ cm}^{-3}$  mesmo junto ao nível de Fermi e cerca de  $10^{24} \text{ cm}^{-3}$  a  $\pm 0.5 \text{ meV}$ ) o que justifica a alta corrente eléctrica obtida nestes dispositivos comparativamente aos OLEDs.

### 7.3.2. Medidas AC

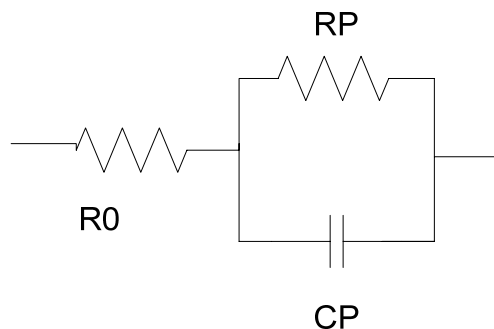
A caracterização de um material entre dois eléctrodos através de espectroscopia de impedância permite, pelo varrimento em frequência, a decomposição da sua impedância na parte real e na parte imaginária e a determinação da frequência de relaxação, correspondente à frequência para a qual a parte imaginária da impedância é máxima figura 7.41. Com este conjunto de dados é então possível modular o sistema a um circuito equivalente que represente fisicamente a resposta do sistema.



**Figura 7.41:** (a) representação das componentes real e imaginária da impedância. (b) gráfico Cole-cole que representa a variação de  $Z_{\text{img}}$  vs  $Z_{\text{real}}$

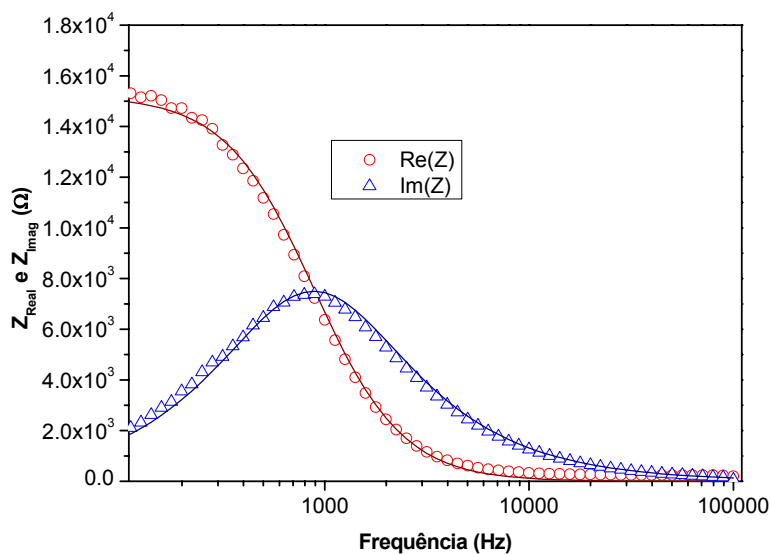
As figuras seguintes mostram o resultado da espectroscopia de impedância para um dispositivo ITO/Eu(DBM)<sub>3</sub>phen/Al com 1100 Å de espessura do semiconductor. Os dados experimentais foram ajustados a um circuito equivalente dado por:



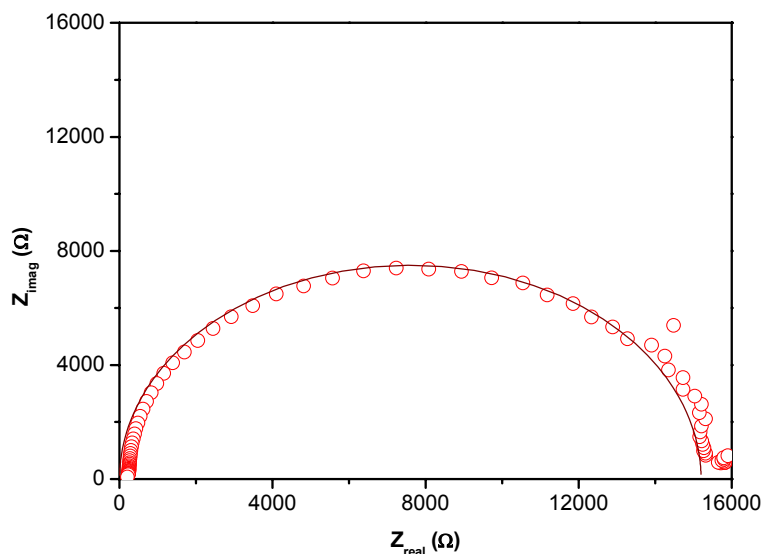


**Figura 7.42:** Circuito equivalente que modela o dispositivo ITO/Eu(DBM)<sub>3</sub>phen/Al.

onde  $R_P$  e  $C_P$  são respectivamente a resistência e capacidade do dispositivo e  $R_0$  a resistência dos contactos. Para o ajuste recorreu-se ao diagrama de Cole – Cole (figura 7.41b), de onde se extraiu o valor aproximado de  $R_0$  (alta frequência) e de  $R_P + R_0$  (baixa frequência) de forma a modelar um “dispositivo”.



**Figura 7.43:** Evolução da impedância real,  $Z_{real}(0)$ , e imaginária,  $Z_{img}(+)$ , com a frequência. As linhas representam o ajuste ao circuito equivalente da figura 7.42.



**Figura 7.44: Gráfico Cole – Cole. Representação da parte imaginária da impedância em função da parte real:  $\text{Im}(Z) = f(\text{Re}(Z))$ . A linha representa o ajuste ao circuito equivalente da figura 7.42.**

De acordo com os dados obtidos do ajuste o valor de  $R_0$  é de aproximadamente  $R_0 = 200 \, \Omega$ , (resistência essencialmente devida ao ITO).  $R_P$  varia numa larga gama de valores (desde  $10 \, \text{k}\Omega$  até  $96 \, \text{k}\Omega$ ) enquanto que o valor de  $C_P$  é da ordem de  $12 \, \text{nF}$  a  $13 \, \text{nF}$ . As frequências de relaxação variam desde aproximadamente  $120 \, \text{Hz}$  até cerca de  $1 \, \text{kHz}$  (devido naturalmente à variação de  $R_P$ ). Considerando o valor da capacidade como o valor esperado para a capacidade geométrica do sistema ( $C = \frac{A\epsilon}{d}$  onde  $A$  é a área,  $\epsilon$  a permitividade eléctrica e  $d$  a espessura) obteve-se um valor para  $\epsilon_r$  (permitividade eléctrica relativa) de aproximadamente 6. Este valor aparentemente um pouco elevado, não é anormal em semicondutores orgânicos embora no caso do material em estudo não haja informação bibliográfica que dê indicações precisas daquele valor.

Estes dados de espectroscopia de impedância, embora preliminares, mostram que o  $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}$  apresenta uma relaxação a baixas frequências que é usualmente atribuída a polarizações nas interfaces e/ou a mecanismos relacionados com a carga espacial. Este aspecto é reforçado pelo facto de a largura da relaxação ser relativamente elevada, típica de um sistema complexo de mecanismos de condução que levam à acumulação de carga.



## 8. Conclusões

Este trabalho mostrou pela primeira vez, com sucesso, reprodutibilidade e eficiência, uma estrutura multicamada totalmente obtida por evaporação, para um OLED com emissão baseada no complexo  $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen}$ . Embora anteriormente reportado na literatura, este complexo é usualmente empregue em matrizes orgânicas complexas ou em sistemas com duas ou mais camadas de HTL e/ou ETL, ou ainda usando uma camada dielétrica (normalmente de LiF) para o confinamento da carga. Estes sistemas apresentam a desvantagem de serem mais complexos, menos eficientes e de difícil reprodutibilidade. No presente trabalho, e embora tenham sido observadas situações de pouco confinamento de carga, foi possível, na generalidade dos casos, obter uma emissão electroluminescente exclusivamente do  $\text{Eu}^{3+}$ .

Paralelamente, a caracterização eléctrica mostrou evidências da existência de defeitos estruturais nas interfaces entre os materiais orgânicos envolvidos e eventualmente junto aos eléctrodos podendo ser responsável pela diminuição da barreira entre a camada emissiva e o Alq3 dando origem a alguma recombinação neste material (mais propriamente na interface  $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{phen} / \text{Alq3}$ ) claramente visível pelo aparecimento da banda electroluminescente verde característica do Alq3 e que degrada a “pureza” de cor do OLED. Os espectros de electroluminescência evidenciam uma perfeita emissão do  $\text{Eu}^{3+}$  com as transições  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$  (570 nm),  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  (612 nm) e  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$  (700 nm) sendo a emissão a 612 nm a mais intensa, reflectindo-se nas coordenadas de cor e de acordo com a informação preliminar obtida por fotoluminescência do material.

Do conjunto de dados experimentais, foi possível observar que os dispositivos com maior eficiência (medida na linha espectral mais intensa, a 612 nm) foram os construídos com uma espessura da camada activa de 500 e 1000 Å. Para os primeiros, foi observada a existência de uma emissão do Alq3, indissociável do espectro do ião  $\text{Eu}^{3+}$ ; no segundo caso, o *driving voltage* aumentou significativamente. Contudo, e apesar de facilmente saturar e apresentar menor eficiência, os dispositivos com uma espessura da camada activa de 100 Å apresentam um boa “pureza de cor”. O facto de a espessura aparentemente ideal de 500 Å (*driving voltage* relativamente baixo para emissores de TR e boa eficiência) não apresentar uma boa “pureza de cor” pode estar intrinsecamente relacionada com as

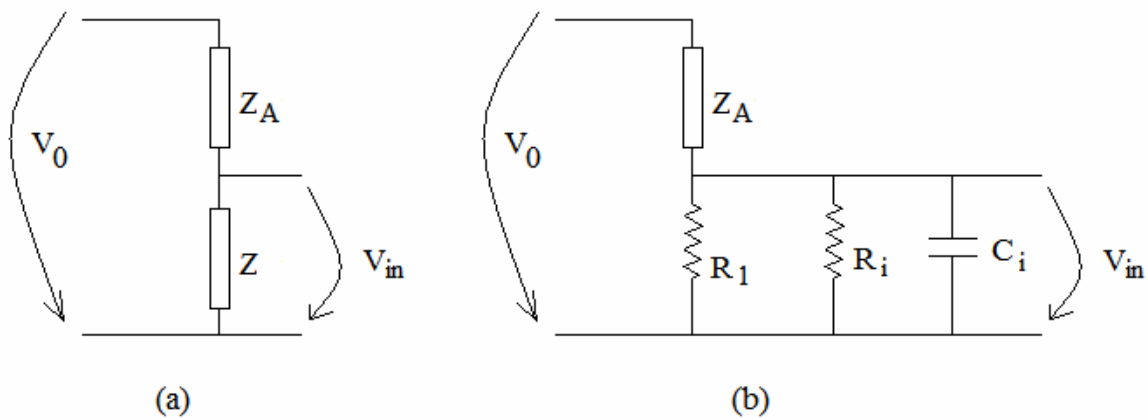
mobilidades e campo eléctrico, que para esta configuração particular, propicia a acumulação de carga na interface  $\text{Eu(DBM)}_3\text{phen} / \text{Alq3}$ . Foi igualmente verificado que a taxa de evaporação é um factor determinante para a “pureza de cor” obtida: abaixo de  $\sim 1 \text{ \AA s}^{-1}$  a banda de  $\text{Alq3}$  aparece e entre  $2.5 - 3.5 \text{ \AA s}^{-1}$  são obtidos os melhores resultados; acima destes valores, o dispositivo é completamente instável.

As características eléctricas do complexo  $\text{Eu(DBM)}_3\text{phen}$  (dispositivo monocamada só com este complexo) mostram uma alta condução eléctrica embora os dispositivos sejam bastante instáveis. Numa primeira análise o processo de transporte de carga parece ser do tipo SCLC embora não seja possível determinar se é ou não dependente de *traps*. A estrutura de defeitos mostra uma alta densidade junto ao nível de Fermi (possivelmente responsável pela alta condução eléctrica) e com uma distribuição exponencial. A espectroscopia de impedância mostra baixas frequências de relaxação que numa primeira vista podem ser atribuídas a polarizações nas interfaces e / ou a mecanismos relacionados com a carga espacial. A variação da frequência de relaxação nesta região de frequências é apenas dependente da resistência do *bulk* mantendo-se constante a capacidade. Esta variação da resistência do *bulk* poderá ser devida aos defeitos de estrutura resultantes do processo de crescimento do filme e em certa medida condicionar a eficiência dos dispositivos.

Como trabalho futuro, deverá ser dada continuidade às medidas de espectroscopia de impedância para o estudo detalhado dos efeitos de interface, variando-se a espessura e taxas de evaporação, de forma a tentar-se compreender fisicamente os fenómenos correlacionados como a formação de defeitos estruturais e a sua influência na acumulação de carga nas interfaces orgânico – orgânico e orgânico – eléctrodo. Pretende-se assim, uma optimização global dos dispositivos baseados na estrutura apresentada neste trabalho.

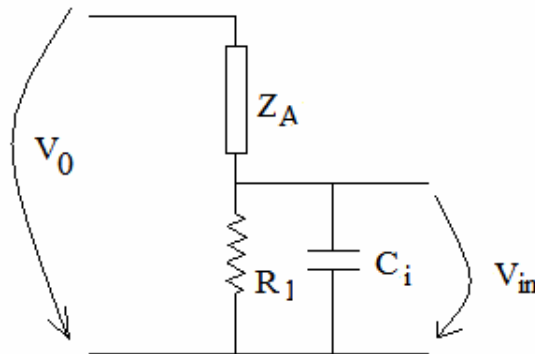
## Anexo: Tratamento de dados AC

O circuito equivalente que permite a obtenção dos valores da impedância complexa a partir da leitura dos dados do Lock-In está representado na figura a.1(a) em que  $Z$  representa a impedância equivalente à entrada do Lock – In representada pelo paralelo da resistência de carga de precisão  $R_1$ , de  $100\text{ k}\Omega$ , com a resistência de entrada interna do aparelho e a impedância da sua capacidade de entrada,  $R_i$  e  $C_i$ , respectivamente. (figura a.1b).



**Figura A.1:** Esquemas do circuito equivalente que permite a obtenção dos valores da impedância complexa.

Como o valor de  $R_i$ , do lock – In utilizado (Stanford Research Lock-In Amplifier SR810) é elevado quando comparado com  $R_1$ , é desprezável e, para efeito de cálculo pode utilizar-se o circuito representado na figura a.2.



**Figura A.2:** Circuito utilizado para desenvolver os cálculos que se seguem. Do divisor de tensão (figura a.1a) tem-se:

$$V_{in} = \frac{Z}{Z+Z_a} V_0 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow Z_a = Z \left( \frac{V_0}{V_{in}} - 1 \right)$$

$$\Rightarrow Z_a = Z \left( \frac{V_0}{V_{in}} - 1 \right)$$

1

com  $V_{in} = V_1 + jV_q$ .

Substituindo:

$$\frac{V_0}{V_{in}} - 1 = \frac{V_0}{V_1 + jV_q} - 1 = \frac{V_0 - V_1 - jV_q}{V_1 + jV_q}, \text{ multiplicando pelo conjugado do denominador}$$

para eliminar  $j$ , tem-se:

$$\frac{V_0}{V_{in}} - 1 = \frac{(V_0 - V_1 - jV_q)(V_1 + jV_q)}{V_1^2 + V_q^2}, \text{ simplificando de forma a ter-se } \frac{V_0}{V_{in}} - 1 \text{ em}$$

representação complexa da forma:

$$\frac{V_0}{V_{in}} - 1 = \alpha - j\beta$$

2

vem:

$$\frac{V_0}{V_{in}} - 1 = \left( \frac{V_0 V_1}{V_1^2 + V_q^2} - 1 \right) - j \left( \frac{V_0 V_q}{V_1^2 + V_q^2} \right).$$

Com:

$$\begin{cases} \alpha = \frac{V_0 V_1}{V_1^2 + V_q^2} - 1 \\ \beta = \frac{V_0 V_q}{V_1^2 + V_q^2} \end{cases}$$

3

e, da equação 1,

$$Z_a = Z(\alpha - j\beta).$$

A impedância equivalente do circuito representado na figura a.2 é dada por:

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{R} + j\omega C \Leftrightarrow Z = \frac{R}{1 + j\omega CR}, \text{ multiplicando e dividindo pelo conjugado do}$$

denominador de forma a escrever a impedância em representação complexa

$$Z = \Phi - j\Theta \quad 4$$

tem-se

$$Z = \frac{R}{1 + \omega^2 C^2 R^2} - j \frac{\omega CR^2}{1 + \omega^2 C^2 R^2}, \text{ isto é:}$$

$$\begin{cases} \Phi = \frac{R}{1 + \omega^2 C^2 R^2} \\ \Theta = \frac{\omega CR^2}{1 + \omega^2 C^2 R^2} \end{cases} \quad 5$$

Assim, das equações 1, 2 e 4, tem-se:

$$Z_a = Z \left( \frac{V_0}{V_{in}} - 1 \right) = (\Phi - j\Theta)(\alpha - j\beta) = \Phi\alpha - j\Phi\beta - j\Theta\alpha - \Theta\beta, \text{ ou seja}$$

$$Z_a = (\Phi\alpha - \Theta\beta) - j(\Phi\beta + \Theta\alpha) \quad 6$$

que representa a parte real e imaginária da impedância do dispositivo.

Substituindo na equação 6 os valores de  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\Phi$  e  $\Theta$  pelos valores encontrados em 3 e em 5 e fazendo as respectivas simplificações, tem-se:

$$\begin{cases} \text{Re}(Z_A) = \frac{R(V_0 V_1 - V_1^2 - Vq^2) - \omega CR^2 V_0 Vq}{(1 + \omega^2 C^2 R^2)(V_1^2 - Vq^2)} \\ \text{Im}(Z_A) = \frac{RV_0 Vq + \omega CR^2 (V_0 V_1 - V_1^2 - Vq^2)}{(1 + \omega^2 C^2 R^2)(V_1^2 - Vq^2)} \end{cases} \quad 7$$





## Bibliografia

- [1] M. Pope, H.P. Kallmann and P. Maggante, J. Chem. Physics, **38**, 2042 (1962)
- [2] C.W. Tang and S.A. VanSlyke, Applied Physics Letters, **51**, 913 (1987)
- [3] R. H. Jordan, A. Dodabalapur, M. Strukelj and T. M. Miller, Appl. Phys. Lett. **68**, 1192 (1996)
- [4] J. Kalinowski, P. DiMarco, M. Cocchi, V. Fattori, N. Camaioni and J. Duff, Appl. Phys. Lett. **68**, 2317 (1996)
- [5] V.M. Silva, L. Pereira, J. Non-cryst. Solids (2006), doi: 10.1016/j.jnoncrsol.2006.08.016
- [6] V.M. Silva, S.K. Mendiratta, L. Pereira, Journal of Non-Crystalline Solids, **352**, 1652, (2006)
- [7] G.L.J.A. Rikken, Phys. Rev. **A 51** 4906 (1995)
- [8] M. Stewart, R.S. Howell, L. Pires, M.K. Hatalis, W. Howard, O. Prache “Polysilicon VGA Active Matrix OLED Displays – Technology and Performance”. **IEEE**, 871 (1998)
- [9] R.H. Friend, R.W. Gymer, A.B. Holmes, J.H. Burroughs, R.N. Marks, C. Taliani, D.D.C. Bradley, D.A. Dossantos, J.L. Bredas, M. Logdlund, W.R. Salaneck, Nature **397** 121 (1999).
- [10] L. Pereira, V.M. Silva “Optical properties of flexible organic light emitting diodes under mechanical strain” Proceedings of COBEM, (2005)
- [11] S.R. Forrest, Organic Electronics, **4**, 45 (2003)
- [12] P. Bastiaansen, Philips Research, 1 (1998)
- [13] J. Pei, X.L. Liu, W.L. Yu, Y.H. Lai, Y.H. Niu, Y. Cao, Macromolecules **35**, 7274 (2002).
- [14] A. O’Riordan, E. O’Connor, S. Moynihan, X. Llinares, R.V. Deun, P. Fias, P. Nockemann, K. Binnemans, G. Redmond, Thin Solid Films **491**, 264 (2005)
- [15] N. P. Kuz’miina and S. V. Eliseeva, Russian Journal of Inorganic Chemistry, **51**, 73 (2006)
- [16] W.G. Quirino, C. Legnani, M. Cremona, P.P. Lima, S.A. Junior, O.L. Malta, Thin Solid Films, **494**, 23, (2006)
- [17] N.A.H. Male, O.V. Salata, V. Christou, Synthetic Metals, **126**, 7, (2002)

- [18] Y. Yang, S.C. Chang, J. Bharathan, J. Liu, Journal of Materials science: Materials in Electronics, **11**, 89, (2000)
- [19] O. Nuyken, S. Jungermann, V. Wiederhorn, E. Bacher, K. Meerholz, Monatshefte für Chemie **137**, 811, (2006)
- [20] M. Guan, Z.Q. Bian, F.Y. Li, H.Xin and C.H.Huang, New Journal of Chemistry, **27**, 1731, (2003)
- [21] L. Akcelrud, Prog. Polym. Sci. **28**, 875, (2003)
- [22] E.R. Simas, L. Akcelrud, Journal of Luminescence, **105**, 69, (2003)
- [23] M.C. Fugihara, I.A. Hummelgen, L.O. Peres, J.R. Garcia, J. Gruber, L. Akcelrud, Journal of Luminescence, **96**, 219, (2002)
- [24] H. Dreuth, C. Heiden, Mater Sci Engng, **C5:227**, 31, (1998)
- [25] C. Adachi, R. Kwong, S.R. Forrest, Organic Electronics, **43**, 2 (2001).
- [26] A. P. Sinha, Spectrosc. Inorg. Chem. **2**, 255 (1971).
- [27] M. L. Bhaumic and L. I. Nugent, J. Chem. Phys. **43**, 1680 (1965).
- [28] G.A. Crosby, R.E. Whan and J.J. Freeman, J. Chem. Phys. **66**, 2493 (1962).
- [29] R.E. Whan and G.A. Grossby, Journal of Molecular Spectroscopy, **8**, 315 (1962)
- [30] W Brütting, S. Berleb, A.G.Mückl, Organic Electronics, **2**, 1 (2001)
- [31] H. Ishii, k. Sugiyama, E. Ito, K. Seki, advanced Materials, **11**, 605, (1999)
- [32] A. Rajagopal, C.I. Wu, A. Kahn, Journal Applied Physics, **83**, 2649, (1998)
- [33] Y.N. Gartstein, E.M. Conwell, Chemical Physics Letters, **255**, 93, (1996)
- [34] S.M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, Willeey, New York, 1981
- [35] U. Wolf, V.I. Arkhipov, H. Bassler, Physical Review, **B 59**, 7507, (1999)
- [36] P.M. Borsemberg, D.S.Weiss, *Organic Photoreceptorsfor Imaging Sistems*, Marcel Dekker, New York, 1993
- [37] N.F. Mott, R.W. Gurney, *Electronic Processses in Ionic Crystals*, Clarendon Press, 1940
- [38] M.A. Lampert, P. Mark, *Current Injection in Solids*, Academic Press, New York, 1970
- [39] K.C. Kao, W. Hwang, *Electrical Transport in Solids*, Pergamon Press, Oxford, 1981
- [40] R.h. Young, Phil. Mag. Lett. **70**, 331, (1994)
- [41] P.N. Murgatroyd, J. Phys. D: Appl. Phys. **3**, 151, (1970)

- [42] <http://www.tabelaperiodica.hpg.ig.com.br>, acessado em 24 de Maio de 2007 às 15:32:17
- [43] G.A. Grossby, *Molecular Crystals*, **1**, 37, (1966)
- [44] F.S. Richardson, *Chem. Rev.*, **82**, 541 (1982)
- [45] *Journal of Luminescence*, **81**, 159, (1999)
- [46] Q. D. Ling, Q. J. Cai, E. T. Kang, K. G. Neoh, F. R. Zhuc and Wei Huang, *Journal of Materials Chemistry*, **14**, 2741, (2004)
- [47] Z. Bian, D. Gao, K. Wang, L. Jin, C. Huang, *Thin Solid Films*, **460**, 237, (2004)
- [48] Q. Xu, L. Fe, L. Li, H. Zhang, R. Xu, *Journal of Materials Chemistry*, **11**, 2532, (2000)
- [49] S.I. Weissman, *Journal of Chemical Physics*, **10**, 214, (1942)
- [50] H.J. Kim, J.E. Lee, Y.S. Kim, N.G. Park, *Optical Materials*, **21**, 181, (2002)
- [51] S.J. Fonash and Ashok, *Solid St. Electronics*, **24**, 1075 (1981)
- [52] R.G. Kepler, P.M. Beeson, S.J. Jacobs, R.A. Anderson, M.B. Sinclair, V.S. Valencia, P.A. Cahill, *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 3618, (1995)
- [53] B.J. Chen, W.Y. Lai, Z.Q. Gao, C.S. Lee, S.T. Lee, W.A. Gambling, *Appl. Phys. Lett.*, **75** 4010, (1999)
- [54] S.R. Forrest, D.D.C. Bradley and M.E. Thompson, *Advanced Materials*, **15**, 1043, (2003)
- [55] W. den Boer, *J. Physique (Paris)* **42-C4**, 451, (1981)
- [56] S. Nešpurek, J. Sworakowski, *J. Appl. Phys.* **51**, 2098, (1980)
- [57] R.L. Weisfield, *J. Appl. Phys.* **54**, 6401, (1983)
- [58] O. Zmeskal, F. Schauer, S. Nešpurek, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **18**, 1873, (1985)
- [59] K. Shimakawa, Y. Katsuma, *J. Appl. Phys.* **60**, 1417, (1986)

